

Alkali-Seltenerdhexafluoride mit Elpasolithstruktur:

Herstellung und strukturelle Eigenschaften

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

Peter Selgent

aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

Januar 1985

Diss. Q4.

Neuauflage der ersten Auflage von 1905. Eingeleitet von Dr. F. R. M. M. M.

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Verlag von J. Neumann, Neudamm, Berlin, Leipzig, Wien, Prag, Pilsen, Brünn, Opatowitz, Böhmen.

Alkali-Seltenerdhexafluoride mit Elpasolithstruktur:

Herstellung und strukturelle Eigenschaften

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

Peter Selgert

aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

Januar 1985

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs
Physik der Universität Frankfurt am Main.

Dekan: Prof. Dr. B. Lüthi
Erster Berichterstatter: Prof. Dr. B. Lüthi
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. F. Granzer
Tag der Promotion: 14. Februar 1985

Inhalt

Seite

1. Einleitung	1
2. Herstellung von Einkristallen der Holmiumhexafluoride	6
2.1. Grundlagen der Kristallzüchtung	7
2.1.1. Kristallzüchtungsverfahren	7
2.1.2. Das Bridgman-Stockbarger-Verfahren	12
2.1.3. Das Czochralski-Verfahren	16
2.1.4. Phasendiagramme	20
2.1.5. Der Verteilungskoeffizient	28
2.2. Die Züchtungsapparaturen	38
2.2.1. Die Bridgman-Apparatur	39
2.2.2. Die Czochralski-Apparatur	44
2.2.3. Die Gasversorgung	48
2.3. Ergebnisse der Kristallzüchtung	50
2.3.1. Die Bridgman-Züchtung	50
2.3.2. Die Czochralski-Züchtung	63
2.3.3. Der Sauerstoffgehalt	66

3. Seltenerdhexafluoride	69
3.1. Stabilität und Strukturen der Seltenerdhexafluoride	70
3.2. Strukturen der Holmiumhexafluoride	79
4. Experimente	85
4.1. Strukturanalyse	87
4.1.1. Grundlagen	87
4.1.2. Experimentelle Methoden	99
4.1.3. Ergebnisse	105
4.1.3.1. Systeme ohne A_2BHoF_6 -Bildung	105
4.1.3.2. A_2BHoF_6 -Verbindungen ohne Elpasolithstruktur	113
4.1.3.3. A_2BHoF_6 -Verbindungen mit Elpasolithstruktur	116
4.1.3.4. Die Tieftemperaturstruktur von Rb_2NaHoF_6	121
4.2. Ramanspektroskopische Untersuchungen	124
4.2.1. Grundlagen	124
4.2.2. Symmetrierauswahlregeln	131
4.2.3. Experimenteller Aufbau	138
4.2.4. Ergebnisse	141

5. Die Strukturelle Phasenumwandlung in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$	149
5.1. Die Symmetrie der Softmode	153
5.2. Quantitative Beschreibung des Phasenübergangs	156
5.3. Elastisches Verhalten in der paraelektrischen Phase	165
5.4. Vergleich mit strukturell verwandten Systemen	170
6. Zusammenfassung	175
Literaturverzeichnis	179

1. Einleitung

Die Seltenen Erden oder Lanthaniden, d.h. die Elemente mit den Ordnungszahlen von $Z=57$ (La) bis $Z=71$ (Lu), bilden eine Übergangsmetallreihe innerhalb derer die 4f-Elektronenschale aufgefüllt wird. Entgegen ihrem Namen kommen die Seltenen Erden (R) mit einem Anteil von etwa 15% der abbaufähigen Elemente in der Erdkruste recht häufig vor /1/. Sie sind seit dem Ende des 18. Jahrhunderts bekannt (L. Arrhenius, 1787 in Ytterby, Schweden). Man findet sie vor allem in Silikatmineralien wie Monazit ($R(P,Si)O_4$) und Thalenit ($R_2Si_2O_7$) aber auch in Xenotim ($RPbO_4$) und Bastnaesit (RCO_3F) /2/. Sie treten dort fast ausschließlich im dreiwertigen Zustand auf und sind miteinander vergesellschaftet. Die daraus gewonnenen Oxide sind sehr stabile Verbindungen mit Schmelztemperaturen zwischen 2000 und 2500 °C /3/. Wegen des identischen Aufbaus der äußeren 5d und 6s Elektronenschalen sind die Seltenen Erden untereinander chemisch außerordentlich ähnlich. Die Trennung und Charakterisierung der Seltenen Erden war daher bis in die jüngste Vergangenheit ein ungelöstes Problem.

Die Darstellung reiner Elemente war erst nach großen Fortschritten auf dem Gebiet der präparativen und analytischen Chemie in den fünfziger und sechziger Jahren unseres Jahrhunderts möglich. Heute erfolgt die Trennung der einzelnen Seltenerdverbindungen aus den Rohstoffen durch Ionenaustauschverfahren /4/. Die reinen Elemente erhält man durch kalziothermische Reduktion der Fluoride oder durch eine andere metallothermische Reduktion der Oxide /5/.

Inzwischen werden die Seltenerdmetalle und andere Verbindungen der Seltenen Erden in großen Mengen und mit hoher Reinheit (bis zu 99.999%)

industriell hergestellt. Zu einer solchen großtechnischen Produktion, die damit erst ein Material auch für eine breite Forschungsaktivität verfügbar macht, bedarf es eines entsprechend großen technologischen Interesses. Bei den Seltenerdmetallen gilt dieses Interesse hauptsächlich den magnetischen Eigenschaften. Ein Beispiel für technologische Anwendungen in diesem Bereich sind die hartmagnetischen Werkstoffe für Dauermagnete aus Samarium-Cobalt-Legierungen. Diese Legierungen besitzen ein großes Energieprodukt und eine hohe Koerzitivfeldstärke /6/. Lanthanhexaborid (LaB_6) wird wegen der niedrigen Austrittsarbeit (ca. 2.3 eV) und des hohen Schmelzpunktes ($>2400^\circ\text{C}$) als Kathodenmaterial für Elektronenquellen eingesetzt /7/. Bei den nichtleitenden Verbindungen sind vor allem die Oxide und die Halogenide aufgrund ihrer optischen Eigenschaften interessant. So sind z.B. Nd:YAG- und LiRF_4 -Kristalle gängige Lasermaterialien.

Unter den Beispielen für die technologische Bedeutung der Seltenen Erden dürfen die nichtkristallinen Phasen nicht fehlen. Glasbildende Fluoride, z.B. im quaternären System ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 (ZBLA-Gläser) werden wegen ihrer niedrigen Absorption im Bereich von 200 nm bis 7000 nm als ein Werkstoff für die faseroptische Nachrichtenübermittlung der Zukunft angesehen. Diese Fluoridgläser sind darüber hinaus auch als Wirtsphase für die dreiwertigen Seltenerdionen geeignet und erscheinen so als Lasermaterial interessant /8/.

Unter den Seltenerdhalogeniden sind aufgrund ihrer optischen Eigenschaften (Brechungsindex, Laseraktivität) besonders die Fluoride von Interesse. Sie besitzen gegenüber den anderen Halogeniden auch den Vorteil der Beständigkeit an Luft. Die Herstellung von Einkristallen der Seltenerdfluoride ist jedoch recht schwierig, da man nicht ohne eine

äußerst korrosive und toxische fluorhaltige Atmosphäre auskommt.

Zur Zeit werden die binären Erdalkalifluorid-Seltenerdfluorid-Systeme ($\text{MF}_2\text{-RF}_3$) und die binären und ternären Alkalifluorid-Seltenerdfluorid-Systeme (AF-RF_3 und AF-BF-RF_3) sehr intensiv untersucht. Die Erdalkalifluoride bilden mit den Seltenerdfluoriden Mischkristallphasen mit hoher Anionenfehlstellenkonzentration. Die Verwendung dieser Systeme als schnelle Ionenleiter wird häufig diskutiert /9/. Von den binären Alkalifluorid-Seltenerdfluoridverbindungen kennt man die Scheelite LiRF_4 schon seit einigen Jahren als Lasermaterial. Die Elpasolithe A_2BRF_6 sind ebenfalls für die Laseranwendung interessant. Die Strukturbezeichnung Elpasolith stammt von dem Mineral K_2NaAlF_6 , das nach seinem Fundort El Paso benannt ist.

Die Verbindungen des Typs A_2BRF_6 sind bisher nur unzureichend untersucht. Die meisten Verbindungen sind in den letzten Jahren erstmals dargestellt, doch noch nicht alle untersucht worden. Die Phasendiagramme vieler Systeme sind noch unklar. Eine Zusammenstellung der bisher dargestellten Verbindungen findet man bei G.Meyer /10/. Die Herstellung von Einkristallen einer solchen Elpasolithverbindung wurde bisher in der Literatur nur einmal erwähnt /11/. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Kenntnis grundlegender physikalischer und chemischer Eigenschaften der A_2BRF_6 -Verbindungen unzureichend ist. Diese Arbeit soll dazu beitragen diese Lücke durch eine systematische Untersuchung der Einkristallzüchtung und der thermodynamischen Stabilität dieser Klasse von Verbindungen zu schließen.

Das Ziel der Arbeit liegt dabei nicht nur in der Herstellung und Charakterisierung von Einkristallen der Alkali-Seltenerdhexafluoride, hier auch kürzer Seltenerdhexafluoride genannt, sondern auch in der

Bestimmung physikalischer Eigenschaften dieser Verbindungen, die ja die Grundlage der erwähnten technologischen Anwendungen sind.

Die Ergebnisse von optischen und elastischen Messungen zeigen, daß die Verbindungen $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ bei 170 K bzw. 130 K einen strukturellen Phasenübergang besitzen und nicht wie vorher angenommen die kubische Elpasolithstruktur bis zu tiefen Temperaturen behalten. Es kommt zu Anomalien in den physikalischen Eigenschaften. Für die Interpretation elastischer, optischer und magnetischer Messungen ist jedoch eine genaue Kenntnis der Kristallstruktur notwendig. Hier sind gerade die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen interessant, da dann eine unterschiedliche Besetzung der Zustände des im Kristallfeld aufgespaltenen Grundzustandsmultipletts möglich ist. Die Symmetrie des Kristalls bestimmt die Anzahl der vorhandenen Zustände und die Kopplung an innere und äußere Felder. Erst mit diesen Informationen lassen sich geeignete Modelle zur Interpretation experimenteller Ergebnisse entwickeln.

Zur Untersuchung der Tieftemperaturstruktur der Seltenerdhexafluoride mit Elpasolithstruktur ist eine Reihe von Meßmethoden zur Anwendung gekommen. Ramanspektroskopische Untersuchungen, Messung der Doppelbrechung und elastische Neutronen- und Röntgenstreuung als Funktion der Temperatur dienen hauptsächlich der Bestimmung der Softmode, die den Phasenübergang auslöst. Man erhält aus diesen Daten die Symmetrie der Softmode und damit die Struktur der Tieftemperaturphase. Im Fall der Verbindung $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ reichen die bisher erzielten Ergebnisse für ein quantitatives Modell des Phasenübergangs aus.

Das Modell geht von einem Phasenübergang zweiter Ordnung aus. Als Ordnungsparameter wird die Drehung der Fluoroktaeder um eine vier-

zählige Achse der kubischen Hochtemperaturstruktur gewählt. Damit lassen sich die elastischen Konstanten am Phasenübergang beschreiben. Nimmt man die Fluktuationen des Ordnungsparameters hinzu, so kann auch die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten oberhalb der kritischen Temperatur erklärt werden.

Die enge Verwandtschaft innerhalb der Familie der Seltenerdhexahalogenide mit Elpasolithstruktur läßt vermuten, daß auch der Mechanismus dieses Phasenübergangs allen Mitgliedern gemeinsam ist. In der Literatur werden bisher eine Reihe anderer Tieftemperaturstrukturen diskutiert, die mit wenigen Ausnahmen aufgrund der gewählten Meßmethode nur schlecht von der hier vorgestellten Struktur zu unterscheiden sind. Eine direkte Messung der Softmode mit inelastischer Neutronenstreuung an $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ /12/ und $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ /13/, zwei entfernten Verwandten der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, führt jedoch auf die gleiche Softmode und damit auch auf die gleiche Tieftemperaturstruktur.

Die ternären Alkali-Seltenerdhexafluoride werden somit am Beispiel des $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ von der Einkristallzüchtung über die Charakterisierung bis zur Strukturanalyse ausführlich studiert. Der Modellcharakter dieser Verbindung wird durch die Untersuchung der strukturellen Verwandtschaft zwischen den einzelnen Vertretern dieser Familie sichergestellt.

2. Herstellung von Einkristallen der Holmiumhexafluoride

Die Herstellung von Einkristallen ist ein weites Feld mit zunehmender technologischer Bedeutung. Voraussetzung für eine erfolgreiche Kristallzüchtung ist das Verständnis der Thermodynamik und der Kinetik der Kristallisation sowie die Wahl des geeigneten Züchtungsverfahrens. Im folgenden wird eine kurze Einführung in die verschiedenen Methoden der Kristallzüchtung gegeben und es werden einige Aspekte der Thermodynamik und der Kinetik der Kristallisation behandelt. Diese Abschnitte beschreiben die Grundlagen für die Untersuchung einiger spezieller Probleme bei der Herstellung der Holmiumhexafluoride. Anschließend wird die technische Durchführung beschrieben und schließlich über die Züchtungsergebnisse berichtet.

2.1. Grundlagen der Kristallzüchtung

2.1.1. Kristallzüchtungsverfahren

Das Kristallwachstum ist im Sinne der Thermodynamik ein Nichtgleichgewichtsprozeß. Die Kristallisation erfolgt jedoch immer in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts, so daß es sinnvoll ist die Kristallzüchtungsverfahren nach der Art des thermodynamischen Gleichgewichts zu klassifizieren, als dessen Störung sie betrachtet werden können. Kennt man das entsprechende thermodynamische Gleichgewicht, läßt sich die Thermodynamik und Kinetik der Kristallisation genauer untersuchen.

Die Kristallisation ist eine heterogene chemische Reaktion deren Endprodukt ein Kristall und deren Ausgangsprodukt eine feste, flüssige oder gasförmige Phase ist. Damit haben wir eine erste Unterteilung der Kristallzüchtungsverfahren nach dem Aggregatzustand der Ausgangsphase festgelegt. Besteht das gesamte System, abgesehen von Verunreinigungen oder Dotierungen in geringer Konzentration, nur aus dem zu kristallisierenden Material, so spricht man von einer Einkomponenten-Kristallisation. Ist die Verunreinigungskonzentration hoch oder liegt neben dem zu kristallisierenden Material eine weitere Komponente vor, z.B. ein Lösungsmittel, so spricht man von einer Mehrkomponenten-Kristallisation. Es werden hier also die Kristallzüchtungsverfahren nach der Anzahl der Komponenten im Sinne der Gibbs'schen Phasenregel unterschieden, wobei Komponenten mit geringer Konzentration nicht berücksichtigt werden. Die Unterscheidungsmerkmale Aggregatzustand der Ausgangsphase und Anzahl der

Komponenten führen also zu sechs verschiedenen Kristallzüchtungsverfahren, die ihrerseits wiederum mit mehreren Techniken realisiert werden können. In der Tabelle 2.1. sind die Kristallzüchtungsverfahren unter diesen Gesichtspunkten zusammengestellt.

Tabelle 2.1.: Kristallzüchtungsverfahren

=====		
Ausgangsphase	Einkomponentenverfahren	Mehrkomponentenverfahren

gasförmig	Sublimation Sputtern	Gastransport Epitaxie
flüssig	gerichtetes Erstarren Abkühlung Kristallziehen Zonenschmelzen Verneuil-Verfahren	Lösungszüchtung Flußmittelzüchtung chemische Reaktion Elektrochemische Reaktion
fest	strain annealing Rekristallisation	Ausscheidungen

Der erste Schritt bei der Wahl eines geeigneten Kristallzüchtungsverfahrens vergleicht die Ein- und Mehrkomponentenverfahren. Die Vorteile der Mehrkomponentenverfahren liegen in der möglichen Beeinflussung der Züchtungsparameter. So kann man durch Zugabe eines Flußmittels oder durch Züchtung aus der Lösung die Kristallisation weit unterhalb der Schmelztemperatur der entsprechenden Verbindung ablaufen lassen. Dies ist empfehlenswert, wenn das zu züchtende Material eine der folgen-

den Eigenschaften besitzt:

- Phasenumwandlungen unterhalb des Schmelzpunktes
- hoher Dampfdruck am Schmelzpunkt
- inkongruentes Schmelzverhalten
- Zersetzung unterhalb des Schmelzpunktes

Weiterhin läßt sich durch Züchtung bei niedrigen Temperaturen die Versetzungsdichte der Kristalle erheblich herabsetzen.

Der wesentliche Nachteil der Mehrkomponentenverfahren liegt in der zusätzlichen Komponente selbst. Es ist im allgemeinen mit einer Löslichkeit der zusätzlichen Komponente (z.B. Lösungsmittel) im Kristall zu rechnen, was zu einer unerwünschten Verunreinigung des Kristalls führt. Darüber hinaus ist bereits die Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel oder Zusatzstoff ein schwieriges Problem.

Die Züchtung aus einem einkomponentigen fest-flüssig System, d.h. die Kristallzüchtung aus der Schmelze wird neben der Lösungszüchtung am häufigsten benutzt, da man hier das Kristallwachstum am besten kontrollieren und steuern kann. Man hat die Möglichkeit der Keimvorgabe oder Keimauswahl und kann eine im Vergleich zu den anderen Verfahren hohe Züchtungsgeschwindigkeit von ca. 1 mm/Tag (Bridgman-Stockbarger-Verfahren) bis über 10 mm/h (Czochralski-Verfahren) erreichen.

Bei Kristallzüchtungsverfahren aus der Schmelze werden oft konservative und nichtkonservative Prozesse unterschieden. Konservative Kristallzüchtungsverfahren sind alle Techniken, bei denen die Menge des Ausgangsmaterials (Schmelze) nur durch die Kristallisation verändert wird. Nichtkonservativ sind alle Verfahren, bei denen Material aus der Schmelze durch andere Prozesse als den der Kristallisation entnommen oder hinzugefügt wird (z.B. Verdampfungsverluste, Wiederaufschmelzen des

Zuchtkörpers beim Zonenschmelzen). Die Schmelzzüchtungsverfahren sind in Tabelle 2.2. hinsichtlich dieser Eigenschaft zusammengestellt. Wichtig wird dieses Unterscheidungsmerkmal bei der Betrachtung der Verunreinigungskonzentration im Kristall. Die resultierende Verunreinigungsverteilung im erstarrten Körper läßt sich im Falle der nichtkonservativen Prozesse vorteilhaft zur Reinigung des Ausgangsmaterials verwenden (Zonenreinigen).

Tabelle 2.2.: Konservative und nichtkonservative Schmelzzüchtungsverfahren

=====	
Konservative Verfahren	Nichtkonservative Verfahren

Czochralski-Verfahren	Zonenschmelzen
Bridgman-Stockbarger-Verfahren	Lösungszonenzüchtung
Nacken-Kyropolus-Verfahren	Verneuil-Verfahren

Untersucht man die vorgestellten Züchtungsverfahren auf ihre Eignung für die Herstellung von Seltenerdhexafluoriden, so scheiden die Mehrkomponentenverfahren aus. Die Frage nach einem geeigneten Lösungsmittel für die Seltenerdhexafluoride ist bisher noch nicht beantwortet worden. Man muß hier dann quaternäre oder noch komplexere Systeme betrachten, was sicherlich ein schwieriges Unterfangen ist. Wäßrige Lösungsmittel eignen sich im Falle der Seltenerdhexafluoride nicht, da

zum einen die Löslichkeit der beteiligten Fluoride sehr gering ist und zum anderen eine Verunreinigung durch OH-Ionen aus dem Lösungsmittel zu befürchten ist. Auch eine Züchtung unterhalb der Schmelztemperatur erscheint aus den oben genannten Gründen nicht zwingend. Damit läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Herstellung der Seltenerdhexafluoride nach einer der mehrkomponentigen Kristallzüchtungsverfahren nicht als so vorteilhaft erscheint, daß eine zeitraubende Untersuchung dieser Möglichkeiten gerechtfertigt ist.

Unter den Einkomponentenverfahren sind für die Seltenerdhexafluoride die Methoden der Kristallzüchtung aus der festen Phase nicht sinnvoll. Die in der Tabelle 2.1. aufgeführten Methoden sind auf den speziellen Zustand der Ausgangsphase zugeschnitten (Metalle, Gläser). Die Züchtung aus der Gasphase wird bei dem Sublimationsverfahren durch die stark unterschiedlichen Dampfdrücke der Ausgangsmaterialien (Tab.2.3.) erschwert. Verfahren zur Herstellung dünner Schichten (Sputtern, Aufdampfen) sind für die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Untersuchungsmethoden nicht geeignet.

Für die Herstellung von Einkristallen der Seltenerdhexafluoride aus der Schmelze sind sowohl die konservativen als auch die nichtkonservativen Verfahren geeignet. Das Zonenschmelzverfahren wurde bereits bei einigen dieser Verbindungen eingesetzt /11/. Einige der Proben für die elastischen und ramanspektroskopischen Untersuchungen stammen aus dieser Züchtung. In der vorliegenden Arbeit werden die Seltenerdhexafluoride nach konservativen Schmelzzüchtungsverfahren hergestellt. Es kommt dabei das Bridgman-Stockbarger-Verfahren und das Czochralski-Verfahren zur Anwendung.

2.1.2. Das Bridgman-Stockbarger-Verfahren

Das Bridgman-Stockbarger-Verfahren ist neben dem Czochralski-Verfahren das am häufigsten eingesetzte Schmelzzüchtungsverfahren. Bei dieser Technik wird die Schmelze relativ zu einem Temperaturgradienten bewegt. Die Funktionsweise einer solchen Züchtungsapparatur ist in Abbildung 2.2.(a) dargestellt. Die Schmelze befindet sich in einem Tiegel und besitzt zu Beginn der Züchtung eine Temperatur T_1 oberhalb der Schmelztemperatur T_s . Der Tiegel hat im allgemeinen eine konische Spitze für die Keimauswahl oder eine zusätzliche Bohrung an der Spitze, die die Verwendung eines Keimes ermöglicht (Abbildung 2.1.). Bei der Verwendung eines Impfkristalles ist natürlich darauf zu achten, daß sich dieser bereits zu Beginn der Züchtung bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes befindet. Die Relativbewegung des Tiegels zum Temperaturgradienten $\Delta T = T_1 - T_2$, $T_1 > T_s > T_2$, kann entweder durch Absenken des Tiegels oder durch Anheben des Ofens erfolgen. Das Absenken des Tiegels ist im allgemeinen einfacher durchzuführen als das Anheben des Ofens. Unterschreitet die Temperatur der Schmelze in der Tiegelspitze die Schmelztemperatur T_s , so setzt der Kristallwachstumsvorgang ein. Sobald die gesamte Schmelze erstarrt ist, wird die Züchtung beendet. Der gewachsene Einkristall befindet sich dann bei der Temperatur T_2 und wird anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt.

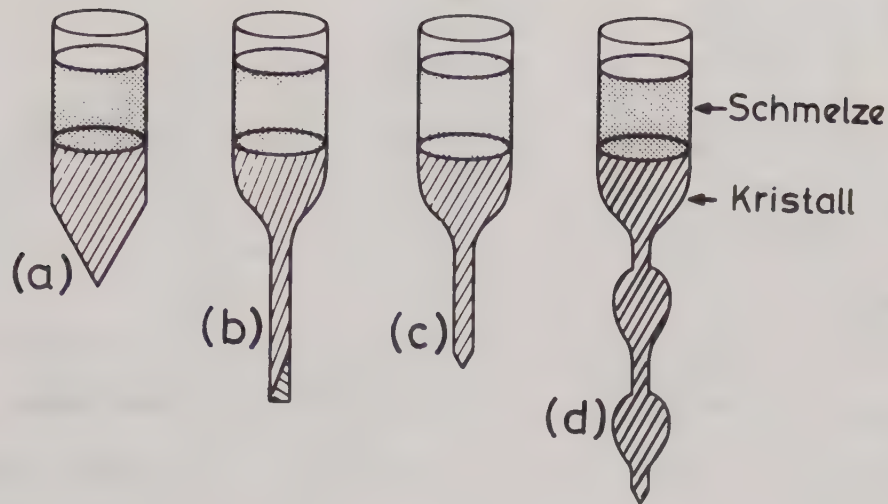


Abb.2.1.: Tiegelformen für das
Bridgman-Stockbarger-Verfahren

In der Praxis weicht das axiale Temperaturprofil einer Bridgman-Stockbarger Apparatur von dem idealen Temperaturprofil in Abb.2.2.(a) ab. Einen Vergleich zwischen verschiedenen axialen Temperaturprofilen zeigt Abbildung 2.2.(a)-(c). Das ideale Temperaturprofil ist durch einen großen und konstanten Temperaturgradienten ausgezeichnet. Einen idealen Verlauf des Temperaturprofils (Abb.2.2.(a)) erhält man z.B. bei Verwendung von Mehrzonenöfen oder heat pipes. Es lassen sich jedoch auch bei nicht idealen Temperaturprofilen wie in Abb.2.2.(b)-(c) Abschnitte finden, in denen der Temperaturgradient hinreichend konstant und groß genug ist. Solche Temperaturprofile erhält man z.B. bei Verwendung von Widerstandsheizelementen aus Widerstandsdraht, Siliziumkarbid (SiC) oder Graphit.

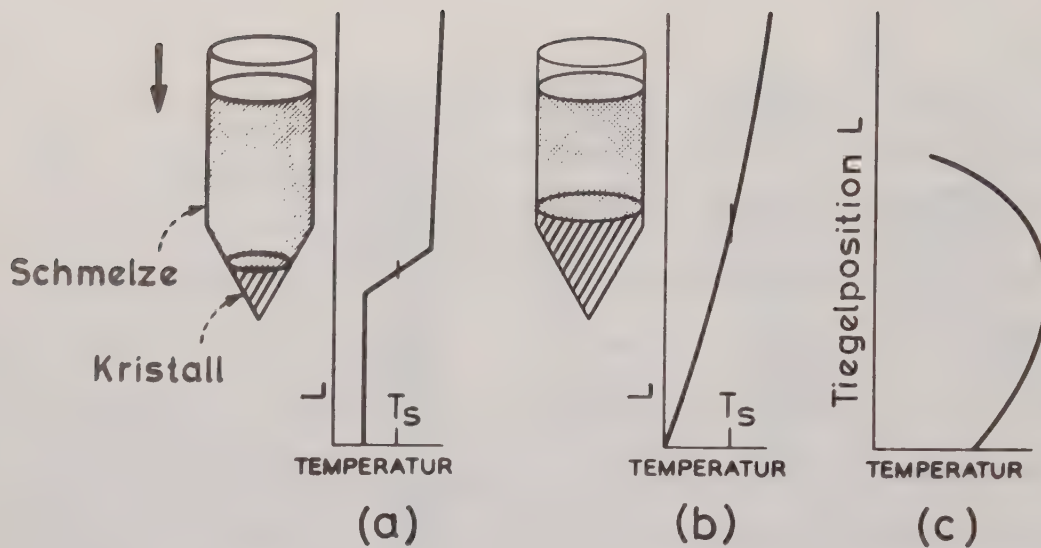


Abb.2.2.: Temperaturprofile bei der Bridgman-Züchtung

Die Bedeutung des Temperaturgradienten liegt in seinem Einfluß auf den mikroskopischen Wachstumsvorgang. Die Größe des Temperaturgradienten bestimmt die Unterkühlung der Schmelze an der Wachstumsfront. Die mikroskopische Wachstumsgeschwindigkeit, die immer größer als die Ziehgeschwindigkeit sein muß, ist der Unterkühlung der Schmelze direkt proportional. Unterschreitet die mikroskopische Wachstumsgeschwindigkeit die Ziehgeschwindigkeit, so wird die Wachstumsfront instabil, was zu polykristallinem Wachstum führt. Ist der Temperaturgradient nicht konstant, so treten Schwankungen in der Wachstumsgeschwindigkeit auf, die zu Bänderungen (striations) im gewachsenen Kristall führen können. Die Durchmischung der Schmelze durch Konvektion ist nur gering, da die durch den Temperaturgradienten und den Dichtegradienten erzeugten Konvektionsströmungen gegeneinander wirken. Weitere Störungen an der

Wachstumsfront können durch eine Abweichung von der Radialsymmetrie des Temperaturprofils auftreten.

Der apparative Aufbau einer Bridgman-Stockbarger Anlage hängt weitgehend von den zu züchtenden Substanzen ab. Heizelement und Temperaturregelung müssen auf die Schmelztemperatur und auf die Züchtungsatmosphäre abgestimmt werden. Das verwendete Tiegelmateriale muß gegen die Züchtungsatmosphäre und gegen die Schmelze inert sein .

Der große Vorteil des Bridgman-Stockbarger-Verfahrens gegenüber den anderen Schmelzzüchtungsverfahren ist zweifelsohne die Möglichkeit geschlossene Tiegel zu benutzen. Damit kann man auch Substanzen mit einem hohen Dampfdruck am Schmelzpunkt züchten. Ist der gesamte Tiegel so heiß, daß der Dampf nicht kondensieren kann, so stellt sich über der Schmelze der Gleichgewichtsdampfdruck ein, und es tritt kein weiterer Materialverlust durch Verdampfung ein. Dies ist besonders wichtig bei Verbindungen, deren Komponenten unterschiedliche Dampfdrücke besitzen, da sonst eine Änderung der Zusammensetzung auftritt. Außerdem läßt sich bei Verwendung eines geschlossenen Tiegels der Aufbau der Apparatur recht einfach gestalten.

Der wachsende Kristall wird von den Tiegelwänden begrenzt und nimmt so die Form des Tiegels an. Der Kontakt mit den Tiegelwänden führt bei großen Unterschieden in der Wärmeausdehnung von Tiegel und Kristall zu mechanischen Spannungen im Kristall. Nach dem Bridgman-Stockbarger-Verfahren gezüchtete Kristalle besitzen deshalb häufig mechanische Verspannungen und eine hohe Versetzungsdichte.

2.1.3. Das Czochralski-Verfahren

Bei dem Czochralski-Verfahren wird die für die Kristallisation aus der Schmelze erforderliche Unterkühlung durch einen gekühlten Keim erzeugt, der in eine Schmelze konstanter Temperatur eingetaucht wird. Das Funktionsprinzip einer Czochralski-Apparatur ist in Abbildung 2.3. dargestellt. Der am Keim wachsende Kristall wird mit fortschreitendem Wachstum aus der Schmelze herausgezogen. Die Kristallisationswärme wird durch Wärmeleitung über Kristall, Keimhalter und Ziehstab sowie durch Strahlung abgeführt. Zur besseren Wärmeabgabe ist der Ziehstab meist wassergekühlt. Als Keim wird entweder arteigenes Material oder Fremdmaterial benutzt. Im Falle eines Keimes aus dem Züchtungsmaterial ist es erstrebenswert einen bereits einkristallinen Keim zu verwenden, um damit die Wachstumsrichtung vorzugeben. Fremdkeime, deren Struktur und Gitterabstände dem zu züchtenden Material entsprechen, findet man nur selten. Bei polykristallinen Keimen läßt sich die Wachstumsrichtung nicht vorgeben. In diesem Fall muß man sicherstellen, daß sich zu Beginn des Kristallwachstums möglichst nur ein Kristallit durchsetzt. Dies erreicht man durch den sogenannten necking process oder Dünnhals, bei dem man den Durchmesser des wachsenden Kristalls so weit wie möglich verringert und diesen Durchmesser solange beibehält, bis nur noch ein Kristallit vorhanden ist. Führt dies nicht zum Erfolg, kann der necking process wiederholt werden.

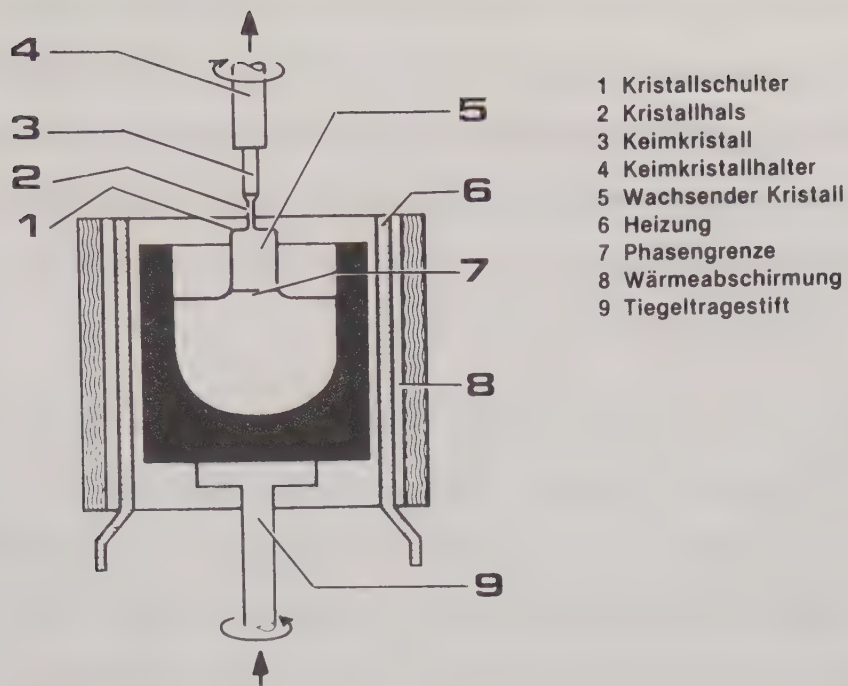


Abb.2.3.: Prinzip der Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren

Die durch den necking process erzeugte Einschnürung des Kristalls ist eine Begrenzung für den Wärmetransport zum Ziehstab. Bei schlecht wärmeleitenden Substanzen kann dann unter Umständen die Kristallisationswärme nicht mehr über den Kristall abgeleitet werden, und das Wachstum kommt zum Erliegen. Dies kann man durch eine Abkühlung der Schmelze vermeiden; man nennt diese Technik dann Nacken-Kyropolus-Verfahren.

Durch das Eintauchen eines Keimes niedrigerer Temperatur als die der Schmelze werden innerhalb der Schmelze radiale und axiale Temperaturgradienten erzeugt. Zusätzliche Temperaturgradienten entstehen durch das Temperaturprofil des Heizelementes und die Wärmeabstrahlung des

Tiegels. Diese Gradienten sind die treibende Kraft für verschiedene Konvektionsmechanismen, die zu einer guten Durchmischung der Schmelze beitragen. Meist läßt man den Kristall in der Schmelze rotieren um die Durchmischung zu unterstützen und Asymmetrien in der radialen Temperaturverteilung zu kompensieren. Sowohl die durch die Kristallrotation erzwungenen Konvektionsströmungen als auch die natürlichen Konvektionsströmungen können jedoch zu Schwankungen beim Einbau einer Komponente an der Wachstumsfront (striations) führen.

Wie bei allen Schmelzzüchtungsverfahren muß auch hier ein Tiegelmaterial eingesetzt werden, daß inert gegen die Schmelze und gegen die Züchtungsatmosphäre ist. Besonders interessant sind deswegen tiegelfreie Züchtungsverfahren. So lassen sich zum Beispiel Metalle aus schwebenden Schmelzen züchten /14/. Eine quasitiegelfreie Methode ist das Skullschmelzen, bei der das Schmelzgut in seiner eigenen Sinterkruste aufgeschmolzen wird /15/.

Der apparative Aufbau einer Czochralski-Anlage ist wesentlich aufwendiger als der einer Bridgman-Stockbarger-Anlage. Es werden hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Temperaturregelung und die des Zieh- und Drehmechanismus gestellt. Nur wenige Substanzen lassen sich an Luft herstellen, meist ist eine Züchtungskammer notwendig. Die Kammern müssen wassergekühlt sein, Durchführungen für die Heizung, den Ziehstab und die Gasversorgung und außerdem Beobachtungsfenster besitzen.

Ein wesentlicher Vorteil des Czochralski-Verfahrens ist, daß man Einkristalle vorgegebener Orientierung herstellen kann, die darüber hinaus an einer freien Schmelzoberfläche wachsen. Solche Kristalle besitzen eine niedrige Versetzungsdichte und weniger mechanische Spannungen. Weiterhin läßt sich durch die Temperatur der Schmelze der Durch-

messer des wachsenden Kristalls regulieren, so daß man versetzungsarme Einkristalle konstanten Durchmessers herstellen kann. Die Beobachtung des Züchtungsvorgangs ermöglicht die unmittelbare Kontrolle und Steuerung der Züchtungsparameter. Darüber hinaus ermöglicht das Czochralski-Verfahren eine in situ Kontrolle des wachsenden Kristalls, z.B. mit Röntgenbeugung, und eine Automatisierung der Züchtung.

2.1.4. Phasendiagramme

Vor der Herstellung eines Einkristalls stellt sich dem Kristallzüchter die grundlegende Frage nach der stabilen Phase bei denjenigen Zustandsgrößen (Druck, Temperatur, Feld, etc.), die bei der Züchtung vorgegeben sind. Dazu betrachtet man das zu dem verwendeten Züchtungsverfahren gehörige thermodynamische Gleichgewicht, z.B. zwischen einem Kristall und einer Schmelze gleicher Zusammensetzung. Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwindet die Änderung der Gibbs'schen freien Energie G ,

$$dG = dH - TdS \quad (2.1.)$$

Dabei ist H die Enthalpie, S die Entropie und T die Temperatur. Da es sich bei der Kristallisation aus der Schmelze um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt, besitzt die Entropie dort einen Sprung. Die Entropie der Schmelze ist stets größer als die Entropie des Kristalls, so daß bei der Kristallisation die latente Wärme

$$dH = T_S dS \quad (2.2.)$$

frei wird.

Die stabile Phase wird im thermodynamischen Gleichgewicht durch das Minimum der Gibbs'schen freien Energie bestimmt. Liegen zwei Phasen im Gleichgewicht miteinander vor so ist die gesamte freie Energie durch

die Summe

$$G = aG_1 + (1-a)G_2 = \text{const.} \quad (2.3.)$$

gegeben, wobei G_1 und G_2 die freien Energien der Phasen 1 und 2, z.B. von Schmelze und Kristall sind. Der Koeffizient a gibt den Anteil an Phase 1 an. Nimmt man $G_1 \neq G_2$ an, wird die Gesamtenergie G für $a=1$ oder $a=0$ minimal, d.h. es wäre nur eine der beiden Phasen stabil. Da die beiden Phasen jedoch im Gleichgewicht vorliegen, muß $G_1 = G_2$ sein. Die Information über die jeweils stabile Phase in Abhängigkeit von den unabhängigen Zustandsgrößen ist in den Phasendiagrammen enthalten.

Für ein System mit P Phasen und C Komponenten nennt die Gibbs'sche Phasenregel

$$F = C - P + 2 \quad (2.4.)$$

die Anzahl der Freiheitsgrade F . Die Gibbs'sche Phasenregel ist in dieser Form gültig solange als intensive Zustandsvariablen nur Temperatur, Druck und Molzahl berücksichtigt werden, was bei der Kristallisation aus der Schmelze erfüllt ist.

Die Existenzgebiete einzelner Phasen bzw. Koexistenzgebiete zweier Phasen lassen sich bei binären Systemen als beliebig gestaltete Volumina in einem dreidimensionalen Raum darstellen, der durch die Variablen Druck P , Temperatur T und Zusammensetzung x aufgespannt wird. Von großer praktischer Bedeutung sind die zweidimensionalen Schnittflächen für $P = \text{const}$, die man als Phasendiagramme bezeichnet. Die üblicherweise bei der Schmelzzüchtung herrschenden Drücke zwischen ca. $10^{-9} - 10^2$ bar

haben wegen der nur schwachen Änderung der Schmelztemperatur mit dem Druck ($dT/dP = 10^{-3}$ K/bar) keinen wesentlichen Einfluß auf die Phasengrenzkurven in diesen T-x - Diagrammen. Die binären Phasendiagramme sind daher im allgemeinen auf $P = P_0 = 1$ bar bezogen.

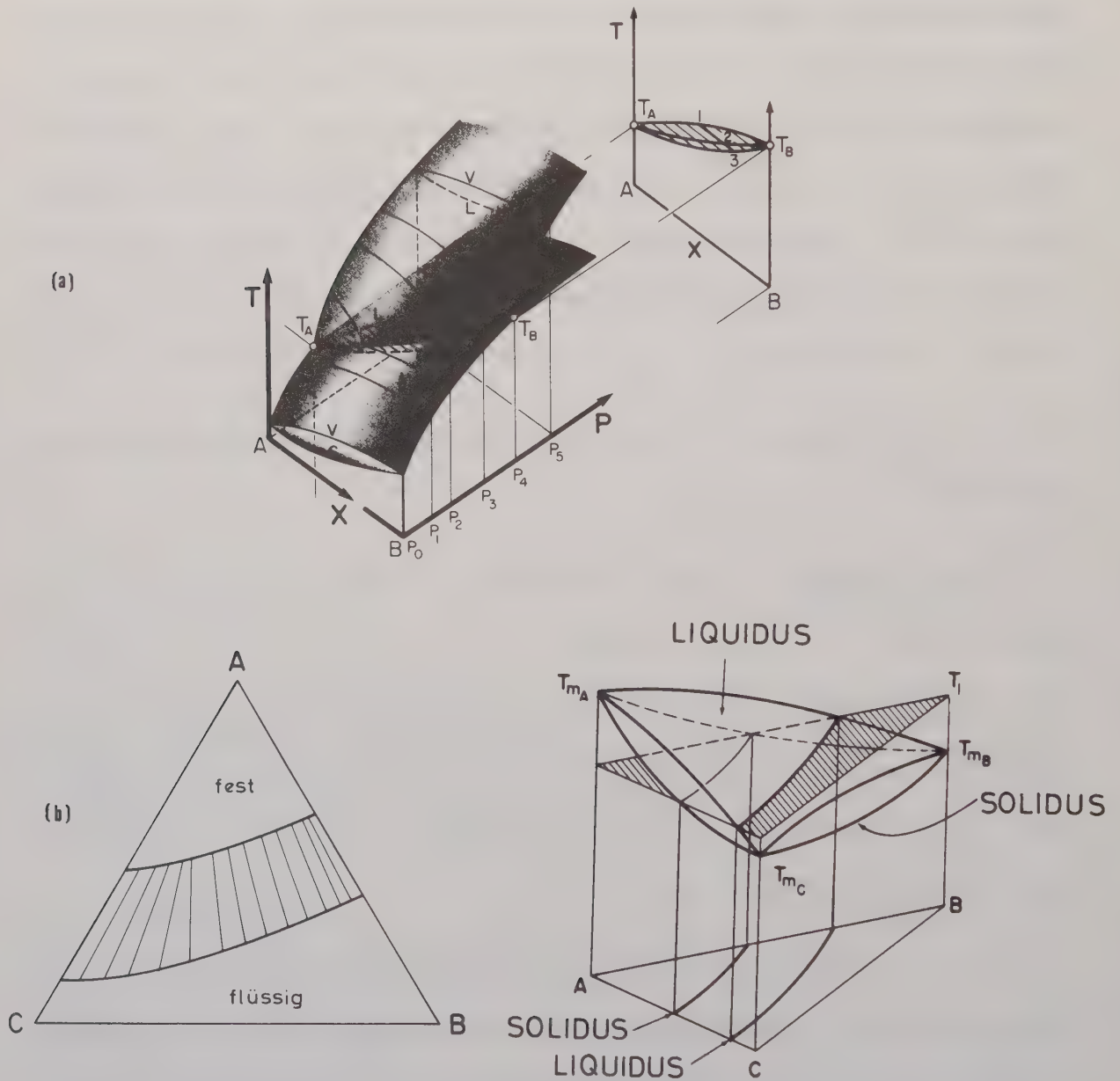
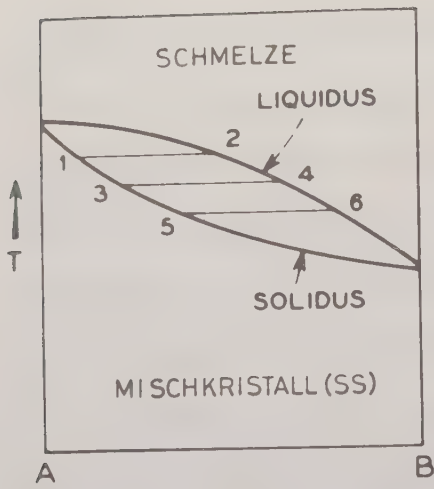


Abb 2.4.: Darstellung von binären (a) und ternären (b) Phasendiagrammen

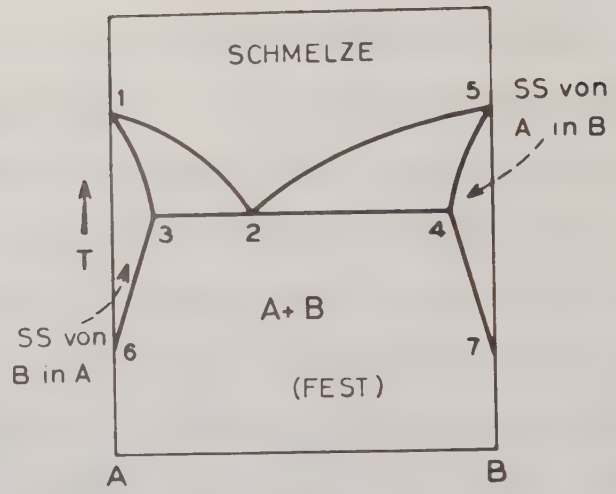
Ternäre Systeme benötigen zur Darstellung der Phasenexistenzgebiete eine Dimension mehr, die zugehörigen Phasendiagramme sind daher auch für $P = \text{const}$ noch dreidimensionale Gebilde. In der Praxis wird daher eine Projektion des dreidimensionalen Phasendiagrammes auf eine ebene Fläche benutzt. Man verwendet als Grundfläche ein gleichseitiges Dreieck auf dessen Seiten die Zusammensetzung der entsprechenden binären Untersysteme aufgetragen sind. Das Innere dieses Dreiecks enthält entweder die Projektion der Schmelzkurven oder isotherme Schnitte durch das Phasendiagramm. Die Darstellung von binären und ternären Phasendiagrammen wird durch Abbildung 2.4. verdeutlicht.

Die experimentelle Grundlage für die Erstellung von Phasendiagrammen bildet die Thermoanalyse. Aus Abkühlungskurven oder mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse (DTA) bestimmt man die Änderung der Enthalpie mit der Temperatur. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist damit auch der Verlauf der Entropie mit der Temperatur bekannt. Stufen in dieser Funktion zeigen einen Phasenübergang erster Ordnung an, Stufen in der Ableitung der Entropie nach der Temperatur erhält man bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung. Die Aufstellung eines vollständigen Phasendiagramms erfordert eine Vielzahl solcher Analysen für verschiedene Zusammensetzungen. Anschließende Struktur- und Gefügeuntersuchungen dienen der genauen Beschreibung der festen Phasen.

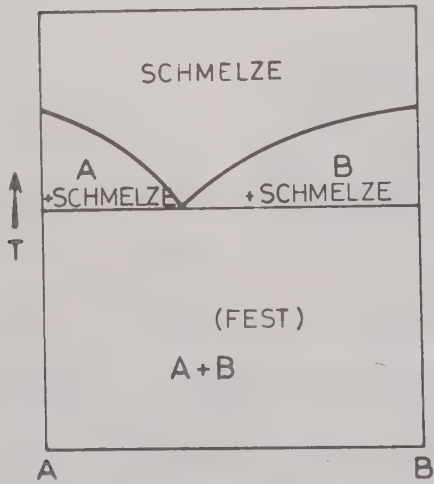
Die Phasendiagramme sind für die Schmelzzüchtung von grundlegender Bedeutung. Es werden daher im folgenden fünf typische binäre Phasendiagramme vorgestellt:



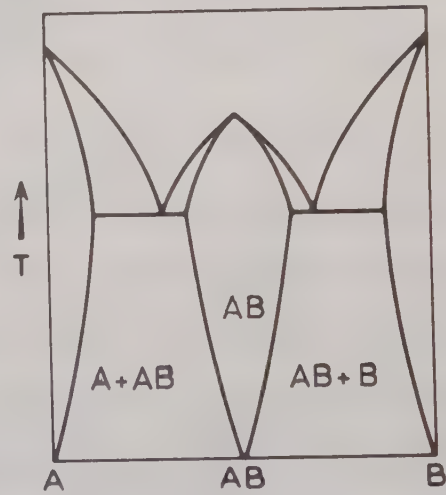
(a)



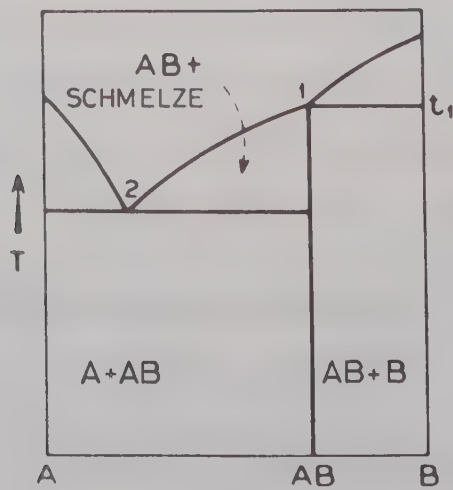
(b)



(c)



(d)



(e)

Abb.2.5.(a)-(e): Binäre Phasendiagramme

Abbildung 2.5.(a) zeigt ein sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand vollständig mischbares System. Die Liquidus-Kurve gibt an, bei welcher Temperatur die Kristallisation beginnt, und die Solidus-Kurve zeigt den Beginn des Schmelzens. Liquidus- und Solidus-Kurve schließen das Zweiphasenkoexistenzgebiet von Schmelze und Festkörper ein. Die Schmelze und der Festkörper haben im Gleichgewicht eine unterschiedliche Zusammensetzung, nur für die reinen Komponenten A und B haben Schmelze und Festkörper die gleiche Zusammensetzung. Für eine beliebige Zusammensetzung AB wird bei Abkühlung der Schmelze unter die Liquidustemperatur die feste Phase reicher an A als die flüssige Phase. Damit reichert sich die Komponente B in der Schmelze an und die Liquidustemperatur sinkt. Führt man die Temperatur der Schmelze nach, um eine kontinuierliche Kristallisation zu erreichen, so ändert sich auch die Zusammensetzung des Festkörpers solange, bis bei B Liquidus und Solidus zusammenfallen. Ein solches Phasendiagramm tritt auf, wenn A und B ähnliche Atom- bzw. Ionenradien und Kristallstrukturen besitzen, d.h. Wenn A und B isomorphe Verbindungen oder Elemente sind. Ein Beispiel aus dem Bereich der hier untersuchten Fluoride ist das System CsF-RbF.

Abbildung 2.5.(b) zeigt ein nicht vollständig mischbares System. Die Liquiduskurven 1-2 und 2-5 schließen mit den Soliduskurven 1-3 und 4-5 Zweiphasenkoexistenzgebiete ein wie sie zuvor diskutiert worden sind. Die dazugehörigen festen Phasen sind die festen Lösungen (solid solution, ss) oder Mischkristalle von B in A bzw. A in B. Die Linien 3-6 und 4-7 bezeichnet man als Entmischungslinien. Bei Überschreiten dieser Linie stellt sich ein Gemisch aus den festen Phasen A und B ein. Während ein Gemisch aus zwei Phasen besteht, ist ein Mischkristall einphasig. Daher ändern sich die physikalischen Eigenschaften eines idealen Mischkristalls linear mit der Zusammensetzung. Bei einem Gemisch beobachtet

man die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Phasen nebeneinander, ihre relative Stärke wird durch den Anteil der jeweiligen Phase bestimmt. Der Punkt 2, das Minimum der Liquiduskurve heißt eutektischer Punkt oder Eutektikum. Das eutektische Gemisch steht mit einer Schmelze gleicher Zusammensetzung im Gleichgewicht. Phasendiagramme dieses Typs treten auf, wenn die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den Komponenten A und B nicht mehr ganz so stark ausgeprägt sind wie im vorangegangenen Beispiel. Ein Vertreter dieses Typs unter den Fluoriden ist das System NaF-RbF. Verschwinden die Ähnlichkeiten zwischen den Komponenten A und B vollständig, ein Beispiel dafür ist das System LiF-HoF₃, so erhält man ein im festen Zustand vollständig entmisches System. Ein solches Phasendiagramm ist in Abbildung 2.5.(c) dargestellt.

Abbildung 2.5.(d) zeigt ein binäres Phasendiagramm mit Verbindungsbildung. Es läßt sich aus zwei Phasendiagrammen des Typs 2.5.(b) oder 2.5.(c) konstruieren, wenn man dafür die Systeme A-AB und AB-B betrachtet. Je nachdem ob diese Systeme mehr dem Typ (b) oder (c) entsprechen, wird das Existenzgebiet der Verbindung ausgedehnt (b, Mischkristallbildung) oder linienhaft (c, reine Verbindungsbildung) sein. Das Auftreten einer Verbindung ist immer durch ein Maximum der Schmelzkurve (Liquidus) ausgezeichnet. In Abb. 2.5.(d) fallen für die Verbindung AB Liquidus- und Soliduskurve zusammen, Festkörper und Schmelze gleicher Zusammensetzung sind hier also im Gleichgewicht miteinander. Dieses Schmelzverhalten nennt man kongruent. Es treten häufig auch mehrere Verbindungen in einem binären System auf. Für die Fluoride läßt sich das System RbF-ErF₃ als Beispiel nennen.

Der interessante Punkt des in Abbildung 2.5.(e) dargestellten Phasendiagramms ist das inkongruente Schmelzverhalten der Verbindung AB.

Den Knick in der Liquiduskurve bei 1 bezeichnet man als Peritektikum. An diesem Punkt kann beim Abkühlen erstmals die Verbindung AB aus einer mit der Komponente A angereicherten Schmelze der Zusammensetzung 1 kristallisieren. Die Kristallisation der Verbindung AB aus der Schmelze kann nur entlang der Liquiduskurve 1-2 erfolgen. Das System KF-CeF₃ ist ein Beispiel für dieses inkongruente Schmelzverhalten bei den Fluoriden.

Aus den Phasendiagrammen erhält der Kristallzüchter wichtige Informationen wie das Existenzgebiet einer Phase, evtl. ihre Struktur, die Schmelztemperatur und das Schmelzverhalten. Im Falle der hier untersuchten Alkali-Seltenerdfluorid-Systeme sind die binären Phasendiagramme recht gut, wenn auch nicht vollständig bekannt. Die eigentlich interessierenden ternären Phasendiagramme sind bisher noch nicht bestimmt worden. So ist man gezwungen, die Eigenschaften der ternären Verbindungen aus den binären Phasendiagrammen zu extrapolieren. Die im Kapitel 3. ausführlich diskutierten Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den unterschiedlichen Alkali-Seltenerdfluorid-Systemen rechtfertigen dieses Vorgehen. So kann man Schmelztemperaturen abschätzen und das Schmelzverhalten vorhersagen.

2.1.5. Der Verteilungskoeffizient

Die Kinetik des Kristallwachstums beschäftigt sich mit der Keimbildung und den mikroskopischen Vorgängen an der Wachstumsfront (d.h. der Phasengrenze zwischen Kristall und Nährmedium). Aus diesem weiten Feld werden im folgenden einige Aspekte herausgegriffen, die für Instabilitäten an der Wachstumsfront bei der Schmelzzüchtung verantwortlich sind. Eine große Rolle spielt dabei der Verteilungskoeffizient.

Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient k_0 einer Verunreinigung wird durch das Verhältnis des molaren Anteiles der Verunreinigung in der Schmelze x_L und im Kristall x_S definiert. Da die Dichten von Schmelze und Kristall annähernd gleich sind, entspricht dies dem Verhältnis der Konzentration der Verunreinigung in den beiden Phasen:

$$k_0 = \frac{x_S}{x_L} = \frac{C_S \rho_L}{C_L \rho_S} = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.5.)$$

Auch im Falle einer kongruent schmelzenden Verbindung wird schon bei geringen Abweichungen von der Stöchiometrie eine der Komponenten in der Schmelze angereichert und kann in diesem Sinne als Verunreinigung angesehen werden. Da die Schmelzkurve bei einer kongruent schmelzenden Verbindung ein lokales Maximum besitzt, gibt es dann immer eine solche konstitutionelle Verunreinigung mit $k_0 < 1$, d.h. mit einer Anreicherung in der Schmelze. Diese Betrachtung gilt insbesondere auch für nicht-dystektische Verbindungen, d.h. Verbindungen für die das Maximum der Schmelzkurve nicht mit der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung zusammenfällt (GaP, LiNbO₃).

Gerade bei der Schmelzzüchtung, besonders beim Czochralski-Verfahren, erwartet man wegen der thermischen Konvektion und der zusätzlichen Kristallrotation eine gute Durchmischung der Schmelze, so daß die Zusammensetzung der Schmelze räumlich homogen ist. Die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung einer Verbindung durch Wägefehler sind aber vernachlässigbar, man kann also $k_0 = 1$ annehmen. Es existiert jedoch an der Wachstumsfront, die die Quelle für die Konstitutionellen Verunreinigungen ist, eine Grenzschicht (boundary layer) in der der Massentransport und die Wärmeleitung nur durch Diffusion bestimmt ist. Daher kann die Verunreinigungskonzentration an der Wachstumsfront um ein vielfaches höher sein als innerhalb der Schmelze.

Nimmt man an, daß die Segregation an der Phasengrenze ein Gleichgewichtsprozeß ist, so gilt für den Verteilungskoeffizienten an der Wachstumsfront k_I :

$$k_I = \frac{C_S}{C_L} = k_0 \quad (2.6.).$$

Da man über die Konzentration einer Verunreinigung an der Wachstumsfront nur schwer eine Aussage machen kann, benutzt man üblicherweise den effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff}

$$k_{eff} = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.7.)$$

der aus dem Verhältnis der Verunreinigungskonzentrationen in Kristall und Schmelze weit entfernt von der Phasengrenze bestimmt wird. Im Grenzfall einer konvektionslosen Schmelze, d.h. einer sehr großen boundary layer, erhält man im stationären Zustand $k_{eff} = 1$. Dieser Fall ist in Abbildung 2.6. verdeutlicht.

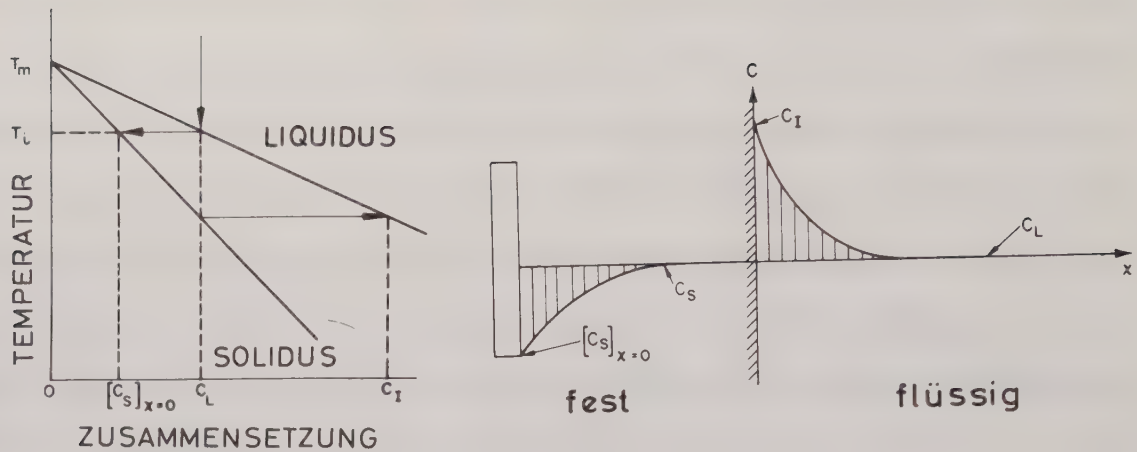


Abb.2.6.: Konzentrationsprofil in der Nähe der Wachstumsfront für eine konvektionslose Schmelze und Ausschnitt aus dem zugehörigen binären Phasendiagramm nach /16/.

Betrachtet man den allgemeinen Fall einer Schmelze mit Konvektion, so muß man die erwähnte boundary layer der Dicke δ einführen. Ausserhalb dieser Diffusionsrandschicht sorgt die Konvektion für eine konstante Konzentration C_L . Die Dicke δ der Randschicht kann man in einem einfachen linearen Modell aus der Gleichung

$$\frac{C_I - C_L}{\delta} = \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.8.)$$

bestimmen. Abbildung 2.7. zeigt den Verlauf der Verunreinigungskonzentration an der Phasengrenze nach diesem Modell. Die Lösung der Dif-

ferentialgleichung (2.8.) führt zu einem effektiven Verteilungskoeffizienten

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_I}{k_I + (1 - k_I) \exp(-R\delta/D)} \quad (2.9.).$$

Dabei ist R die mikroskopische Wachstumsgeschwindigkeit und D die Diffusionskonstante, d.h. D/R ist die Diffusionslänge.

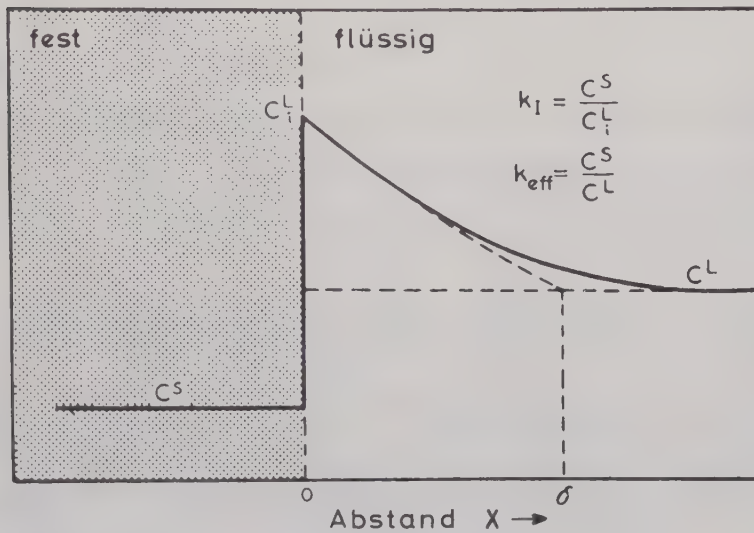


Abb.2.7.: Konzentrationsprofil an der Wachstumsfront für Schmelzen mit Konvektion nach [16].

Ist die Diffusionslänge wesentlich kleiner als die Grenzschicht, d.h. $R\delta/D \gg 1$ bzw. hohe Wachstumsgeschwindigkeit, so erhält man $k_{\text{eff}} \approx 1$. Es handelt sich dann um diffusions-kontrolliertes Wachstum. Schon bei $R\delta/D \approx 1$ gibt es merkliche Abweichungen von $k_{\text{eff}} = 1$.

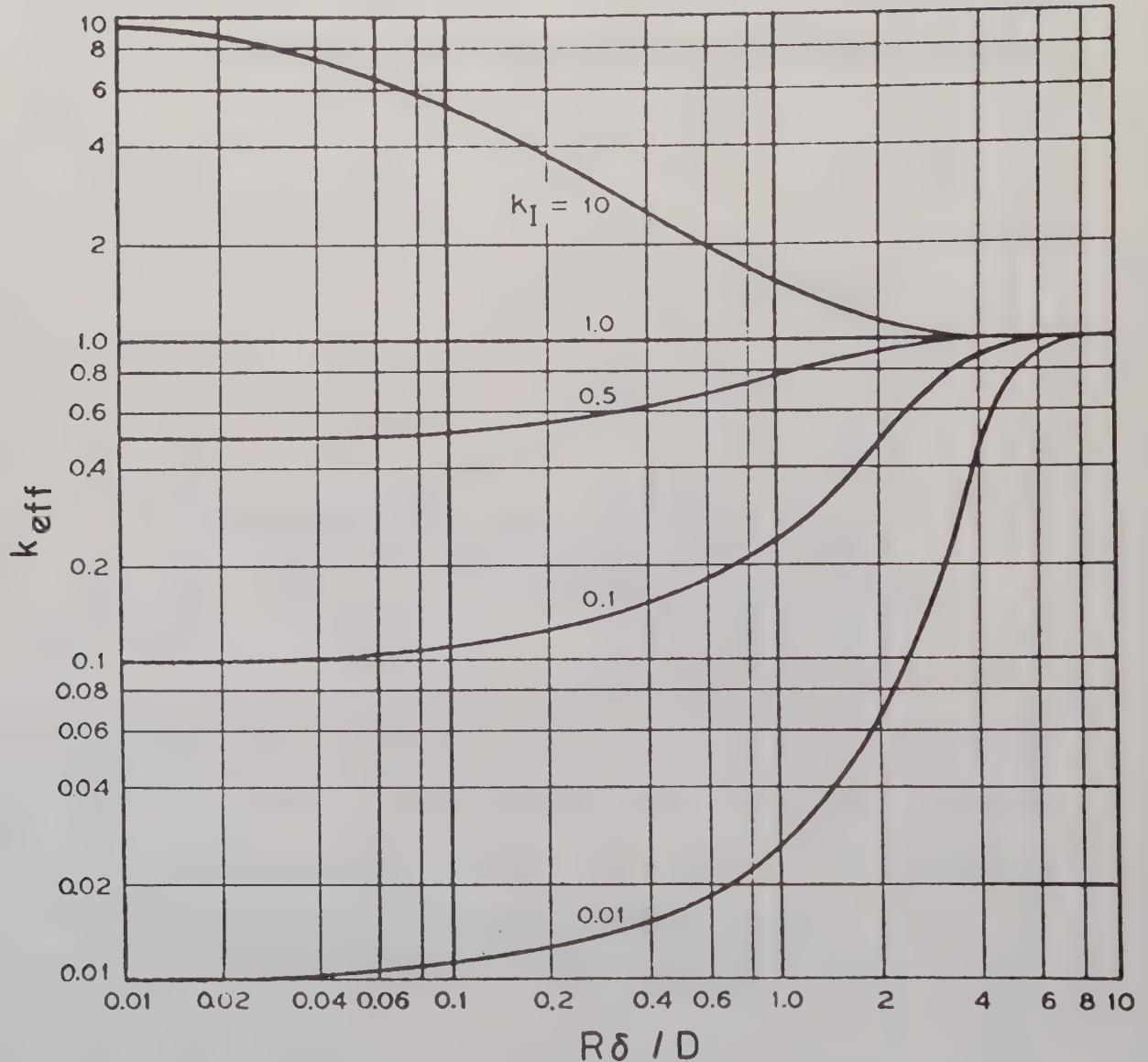


Abb.2.8.: Effektiver Verteilungskoeffizient k_{eff} als Funktion des mikroskopischen Wachstumsparameters $R\delta/D$ für verschiedene Verteilungskoeffizienten k_I an der Wachstumsfront nach /17/.

Ist die Diffusionslänge wesentlich größer als die Randschicht, d.h. $R\delta/D \ll 1$ bzw. niedrige Wachstumsgeschwindigkeit, so haben wir konvektions-kontrolliertes Wachstum und k_{eff} geht gegen k_I . Abbildung 2.8. zeigt den Verlauf der Verunreinigungskonzentration in der Schmelze für diese drei Fälle.

Eine homogene Zusammensetzung des Kristalls ($k_{\text{eff}} = 1$) erhält man daher für $\delta \gg D/R$. Wählt man jedoch die Wachstumsrate zu groß, etwa durch eine zu große Ziehgeschwindigkeit, kann es zur sogenannten konstitutionellen Unterkühlung kommen. Konstitutionelle Unterkühlung tritt auf, wenn innerhalb der boundary layer die durch die erhöhte Verunreinigungskonzentration erniedrigte Schmelztemperatur die aktuelle Temperatur der Schmelze unterschreitet. Abbildung 2.9. zeigt die Verhältnisse an der Wachstumsfront für diesen Fall. Die Unterkühlung der Schmelze führt zu polykristallinem Wachstum und zerstört damit die Wachstumsfront.

Man kann aus dieser Abbildung die Bedingung für konstitutionelle Unterkühlung, nämlich

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} < m \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (2.10.)$$

herleiten. Dabei ist m die Steigung der Liquiduskurve an der Stelle $C(x=0) = C_I$ im dazugehörigen Gleichgewichtsphasendiagramm. Der Verlauf der Konzentration mit dem Abstand x ist für konvektionlose Schmelzen durch

$$\frac{C}{C_L} = 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{R\delta}{D}} \quad (2.11.)$$

und für Schmelzen mit Konvektion durch

$$\frac{C}{C_L} = k_{eff} + (1 - k_{eff}) e^{\frac{-R(x-\delta)}{D}} \quad (2.12.)$$

gegeben /16/.

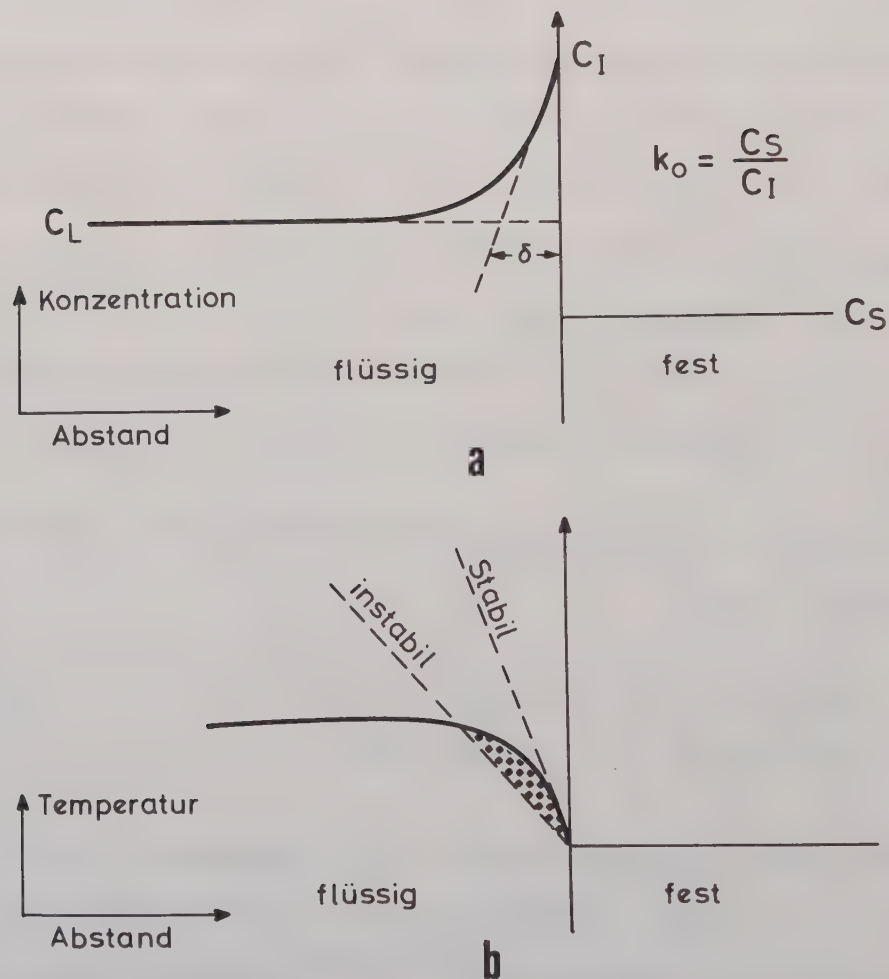


Abb.2.9.: Konzentrationsprofil an der Wachstumsfront (a) und zugehörige Liquidusprofile für stabiles und instabiles Wachstum (konstitutionelle Unterkühlung) (b) nach /16/.

Der Konzentrationsgradient ist für die beiden Fälle

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{R}{D} \frac{1-k_0}{k_0} C_L \quad (2.13.)$$

bzw.

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{R}{D} (1-k_{eff}) C_L \quad (2.14.)$$

Aus der Bedingung $k_0 < k_{eff} < 1$ ergibt sich

$$(1-k_{eff}) < k_{eff} < \frac{1-k_0}{k_0} \quad (2.15.)$$

Damit läßt sich ein maximaler Gradient G_T angeben, für den die konstitutionelle Unterkühlung auftritt:

$$G_T = \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} < -\frac{R}{D} m k_{eff} \frac{1-k_0}{k_0} C_L \quad (2.16.)$$

Bei gegebenem Gradienten G_T läßt sich daraus der sinnvolle Bereich für die Wachstumsrate aus der Ungleichung

$$\frac{m C_L k_{eff} \frac{1-k_0}{k_0}}{G_T} < \frac{D}{R} \ll \delta \quad (2.17.)$$

bestimmen.

Betrachtet man wieder den Fall kleiner Abweichungen von der Stöchiometrie in einer Schmelze mit Konvektion, d.h. $k_{eff} \approx 1$, so kann man mit Hilfe des Phasendiagramms die zur Konzentration C_L gehörige Schmelzpunktniedrigung ΔT_f entnehmen. Wie in Abbildung 2.10. verdeutlicht, gilt folgende Beziehung zwischen ΔT_f und der Steigung der Liquidus-

Kurve:

$$m C_L \frac{1 - k_0}{k_0} = m \left\{ \frac{C_L}{k_0} - C_L \right\} = \Delta T_f \quad (2.18.).$$

Daraus ergibt sich eine einfache Abschätzung des erforderlichen Temperaturgradienten zur Vermeidung der konstitutionellen Unterkühlung:

$$G_T^0 \geq \Delta T_f \frac{R}{D} \quad (2.19.).$$

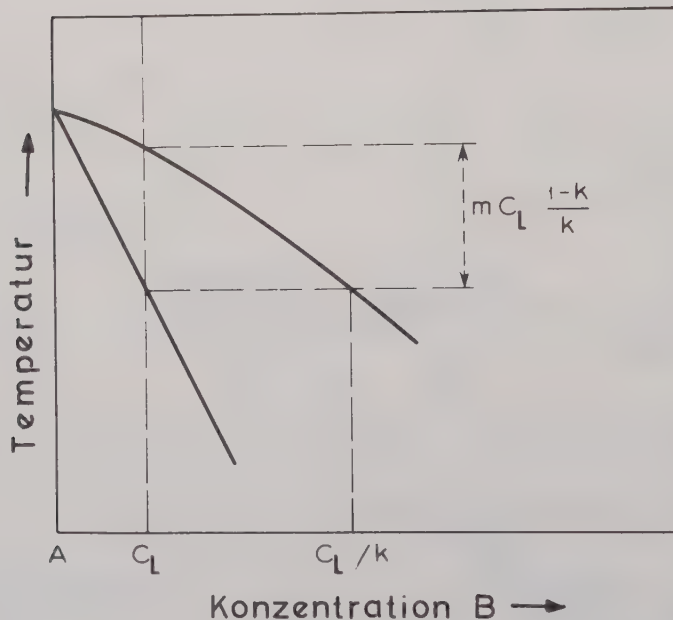


Abb.2.10.: Ausschnitt aus einem binären Phasendiagramm /18/. Die Schmelzpunktniedrigung ΔT_f ist durch Gl.(2.18.) gegeben.

Die Ungleichung (2.19.) enthält nur noch zwei Parameter, die Schmelzpunktniedrigung und die Diffusionslänge. Die Schmelzpunktniedrigung ΔT_f erhält man aus dem Phasendiagramm, die Diffusionslänge wird man meist nur von der Größenordnung her kennen. Trotzdem lassen sich auch

bei weniger gut untersuchten Verbindungen Grenzen für Temperaturgradienten oder Wachstumsgeschwindigkeiten angeben. So erhält man für realistische Werte von ΔT_f von etwa 3 °C und D/R etwa 10 cm⁻¹ einen minimalen Gradienten G_T^0 von 30 °C/cm.

über die grundlegende Bedeutung für das Verständnis des Kristallwachstums hinaus sind diese Ergebnisse auch nützlich für die praktische Kristallzüchtung. Die Interpretation der Züchtungsergebnisse hinsichtlich ihrer Qualität setzt das Verständnis der mikroskopischen Vorgänge an der Wachstumsfront voraus. In diesem Sinne bilden die Gleichgewichtsthermodynamik und die Kinetik der Kristallisation das Fundament der Kristallzüchtung.

2.2. Die Züchtungsapparaturen

Im vorigen Abschnitt wurde der prinzipielle Aufbau und das Funktionsprinzip von Kristallzüchtungsanlagen für das Bridgman-Stockbarger-Verfahren und das Czochralski-Verfahren dargestellt. Der Aufbau einer konkreten Apparatur muß sich immer nach den Erfordernissen der verwendeten Materialien richten. Es gibt zwar kommerziell erhältliche Vielzweckanlagen, aber auch hier sind die Anwendungsmöglichkeiten durch die vorhandenen Heizelemente oder durch die verwendeten Werkstoffe eingeschränkt. Während viele Änderungen einer solchen Kristallzüchtungsanlage recht einfach sind, z.B. das Auswechseln von Heizelementen, ist eine Modifizierung aufgrund von Werkstoffproblemen, z.B. bei Verwendung von oxidierenden oder fluorierenden Atmosphären, gleichbedeutend mit einer Neukonstruktion der Züchtungsapparatur. Die Verwendung von fluorhaltigen Atmosphären bei der Züchtung der Seltenerdhexafluoride stellt dabei besonders hohe Ansprüche an die eingesetzten Werkstoffe.

Fast alle Fluoride enthalten im Ausgangsmaterial Oxide, Hydroxide oder Oxifluoride, die das Kristallwachstum stören und sich besonders nachhaltig auf die optischen Eigenschaften der Kristalle auswirken. Die Seltenerdfluoride sind besonders empfindlich gegenüber solchen Verunreinigungen, bei einigen RF_3 -Verbindungen führt die Bildung von Oxifluoriden sogar zu einer strukturellen Phasenumwandlung /9/. Es ist jedoch möglich durch Erhitzen der Ausgangsmaterialien in einer fluorhaltigen Atmosphäre, z.B. Fluor (F_2) oder Fluorwasserstoff (HF), den Gehalt an sauerstoffhaltigen Verunreinigungen deutlich zu verringern und bei der anschließenden Züchtung die erneute Verunreinigung durch Restsauerstoff in der Züchtungsapparatur zu verhindern. Beide Gase, F_2 und

HF, sind jedoch extrem korrosiv und toxisch. Daher ist eine sorgfältige Auswahl der Werkstoffe für die Konstruktion der Kristallzüchtungsapparatur notwendig.

2.2.1. Die Bridgman-Apparatur

Die übliche Methode zur Kristallzüchtung der Fluoride ist das Bridgman-Stockbanger-Verfahren /19/. Bei abgeschlossenen Tiegeln ist hier nur der Tiegel der korrosiven Atmosphäre ausgesetzt. Meist wird ein Tiegel aus Graphit oder Platin benutzt und HF als Fluorspender eingesetzt.

Dieser Weg wurde zunächst auch bei dieser Arbeit eingeschlagen. Einen Schnitt durch die konstruierte Bridgman-Anlage zeigt Abbildung 2.11. Es wurden zwei Tiegel benutzt, ein äußerer Tiegel aus Platin und ein innerer Tiegel aus Graphit der das Schmelzgut aufnimmt. Beide Werkstoffe, Platin und Graphit, sind auch bei hohen Temperaturen beständig gegen Fluorwasserstoff. Das Zweitiegelsystem bietet gegenüber einem Eintiegelsystem den Vorteil einer höheren Flexibilität, da unterschiedliche Innentiegel mit dem äußeren Tiegel kombiniert werden können. Für jedes Material wird ein eigener Graphittiegel verwendet um eine Verunreinigung von nicht entfernten Resten des Zuchtkörpers zu verhindern. Der Außentiegel selbst kommt nicht mit der Schmelze in Berührung und ist leicht zu reinigen. Diese Flexibilität geht bei einem Eintiegelsystem verloren,

wobei der Tiegel dann aus Platin sein müßte. Der Verwendung eines eigenen Platintiegels für jedes Material stehen die erheblichen Platin-Kosten entgegen.

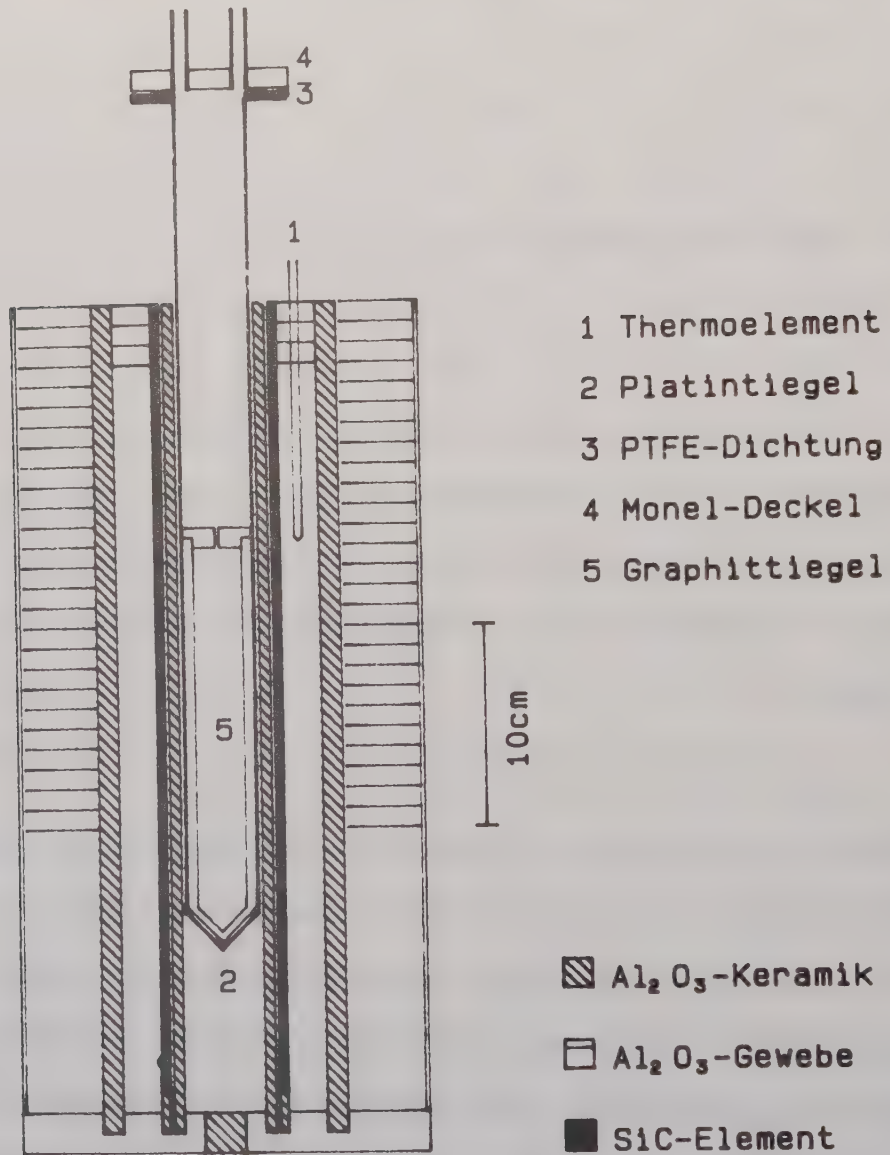


Abb.2.11.: Die Bridgman-Apparatur

Die für die Herstellung der Seltenerdhexafluoride benutzten Graphittiegel besitzen eine Gesamtlänge von 205 mm, einen Innendurchmesser von 24 mm und eine Wandstärke von 3 mm. Das untere Ende des Tiegels besteht aus einem 60° Kegel. Der Platintiegel besitzt zur Aufnahme des Graphittiegels ebenfalls eine 60° Kegelspitze am unteren Ende. Der Graphittiegel wird am oberen Ende durch einen Schraubdeckel verschlossen, der in seiner Mitte eine Bohrung von 1-2 mm Durchmesser hat. Diese Bohrung gewährleistet den notwendigen Gasaustausch zwischen dem Innenraum des Graphittiegels und der fluorhaltigen Atmosphäre im Platintiegel. Der Durchmesser wird klein gewählt, um an dieser Stelle eventuell verdampfendes Material kondensieren und so den Tiegel verschließen zu können.

Der Platintiegel besitzt eine Gesamtlänge von 420 mm, einen Innendurchmesser von 35 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Das obere Ende des Platintiegels ist zu einem Kragen geformt, der als Dichtfläche für einen Deckel aus Monel (NiCu30Fe) dient. Am Moneldeckel sind zwei Gewindefittings (Swagelok 1/4"), ebenfalls aus Monel, angeschweißt, die die Verbindung zum Gas- und Vakuumsystem herstellen. Die Gas- bzw. Vakuumleitungen zu diesen Anschlüssen bestehen aus flexiblen PTFE-Schläuchen (PTFE: Polytetrafluorethylen), um die Beweglichkeit des Tiegels zu gewährleisten. Die Befestigungsvorrichtung für den Absenkmechanismus befindet sich ebenfalls auf diesem Deckel. Unterhalb des Kragens des Platintiegels befindet sich ein wassergekühlter Ring, der die Quetschdichtung aus PTFE zwischen Kragen und Moneldeckel kühlt. Die Kühlung der Dichtung ist notwendig, weil PTFE sich schon unter geringem Druck plastisch verformt. Temperaturerhöhung, etwa beim Aufheizen des Tiegels, verstärkt das Fließvermögen von PTFE. Bei darauffolgender Abkühlung zieht sich die PTFE-Dichtung wieder zusammen und verliert

damit ihre Dichtwirkung. Das führt unter Umständen zur Verunreinigung des Zuchtkörpers, auf jeden Fall aber zum Austritt der toxischen Züchtungsatmosphäre. Durch die Wasserkühlung wird die Temperatur der Dichtung konstant gehalten und somit eine zuverlässige Dichtwirkung erzielt.

Der Tiegel wird über einen Drahtseilzug von einem Synchronmotor mit Mehrstufenuntersetzungsgetriebe abgesenkt. Die Absenkgeschwindigkeit ist von 0.048 mm/h bis 16000 mm/h in zehn Stufen einstellbar. Der Heizofen besteht im wesentlichen aus einem SiC-Heizelement. Das Heizelement ist bifilar aufgebaut, so daß sich beide Stromanschlüsse am gleichen, dem unteren Ende befinden. Dadurch wird die heiße Zone des Heizelementes von der Mitte nach oben verlegt. Dies ist auf die verwendete Tiegelanordnung abgestimmt und führt dazu, daß der Tiegel nur zu etwa 2/3 seiner Länge durch den Ofen abgesenkt werden muß. Das erleichtert die bereits erwähnte Kühlung der Deckeldichtung. Das SiC-Heizelement hat eine Gesamtlänge von 400 mm, die Zone höchster Temperatur befindet sich in der oberen Hälfte. Der Innendurchmesser des Heizelementes beträgt 54 mm, seine Wandstärke 4 mm. Das Heizelement wird von außen und innen durch ein Keramikrohr (Al_2O_3 -Keramik) geführt, das untere Ende steht ebenfalls auf einem passenden Keramikrohr. Die Keramikrohre sind durch die Nuten der Aluminium-Grundplatte und die oberen Haltebügel des äußeren Blechrahmens fixiert. Zwischen dem Blechrahmen und dem äußeren Keramikrohr befindet sich eine Wärmeisolation aus Fiberfax (Al_2O_3 -Gewebe). Die Zwischenräume zwischen äußerem Keramikrohr und Heizelement sowie dem Tiegel sind am oberen Ende auf einige Zentimeter Länge mit Wärmeisulationsmaterial ausgefüllt. Zusätzlich kann die untere Öffnung des Ofens mit einer Keramikplatte verschlossen werden, um eine konvektive Luftströmung durch den Ofen zu verhindern. Zwischen dem Heiz-

element und dem äußeren Keramikrohr befindet sich im Bereich der heißen Zone ein Pt-PtRh Thermoelement, dessen Thermospannung zur Regelung der Ofentemperatur benutzt wird. Die thermische Trägheit des Ofens ist groß genug für die Verwendung eines Zweipunktreglers. Die maximale Leistungsaufnahme des Heizelementes beträgt ca. 2.2 kW, damit können Temperaturen bis etwa 1550 °C, der maximalen Betriebstemperatur des SiC-Heizelementes, erreicht werden.

Die Verwendung von SiC-Heizelementen hat gegenüber üblichen Widerstandsheizern aus Nickel-Chrom-Draht oder Graphit wesentliche Vorteile. Man erreicht mit ihnen höhere Temperaturen als mit diesen Widerstandsöfen, und sie sind im Gegensatz zu Graphit auch in oxidierender Atmosphäre zu betreiben. Diesen beiden Anforderungen werden Induktionsheizanlagen ebenfalls gerecht, jedoch mit einem höheren apparativen Aufwand und wesentlich höheren Investitionskosten. Nachteile des SiC-Heizelementes sind seine Sprödigkeit und die Gefahr der Legierungsbildung mit Metallen im heißen Zustand. Diesen Einschränkungen wird durch die mechanisch nicht belastende Fixierung durch die Keramikrohre Rechnung getragen; das innere Keramikrohr dient als Schutz vor dem Kontakt des Platintiegels mit dem SiC-Element. Die metallischen Stromanschlüsse am unteren Ende des SiC-Elementes sind wassergekühlt.

2.2.2. Die Czochralski-Apparatur

Die Konstruktion einer Czochralski-Apparatur für die Züchtung in fluorhaltigen Atmosphären ist weitaus aufwendiger als die Konstruktion einer entsprechenden Bridgman-Apparatur. Die Verwendung von Platin als Werkstoff für die Züchtungskammer und HF als Fluorspender bietet sich auch hier an, scheitert im allgemeinen aber an den hohen Edelmetallkosten. Edelstahl ist zwar schon als Werkstoff für eine Züchtungskammer eingesetzt worden /20/, kann aber nicht als beständig gegen HF oder gar F_2 gelten /21/. Abgesehen vom Sicherheitsrisiko muß man bei Verwendung von Edelstahl mit erheblichen Verunreinigungen der Schmelze rechnen. Legierungen auf Nickel-Kupfer Basis, insbesondere Monel 400 sind unterhalb 600 °C beständig gegen HF und F_2 /21/.

Für die Czochralski-Züchtung der Seltenerdfluoride und deren Verbindungen wurde daher eine Züchtungsapparatur aus Monel entwickelt und gebaut, die die hohen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit erfüllt. Abbildung 2.12. zeigt einen Querschnitt durch diese Anlage. Die Züchtungskammer ist aus drei Teilen aufgebaut, um die Wartung und Reinigung zu erleichtern. Die Kammer ist ausschließlich aus Monel gefertigt. Sie besitzt einen inneren Durchmesser von 300 mm, Deckel und Bodenplatte sind 35 mm dick. Die Bodenplatte besitzt Durchführungen für die Stromzuführung des Heizelementes, den Gaseinlaß, den Vakuumanschluß und das Thermoelement. Das Thermoelement besteht aus Pt-PtRh und wird bei Verwendung einer F_2 -Atmosphäre durch eine Glaskohleabdeckung geschützt. Am oberen Deckel befindet sich ein Beobachtungsfenster und die Durchführungen für den Gasauslaß und den Ziehstab, der ebenfalls

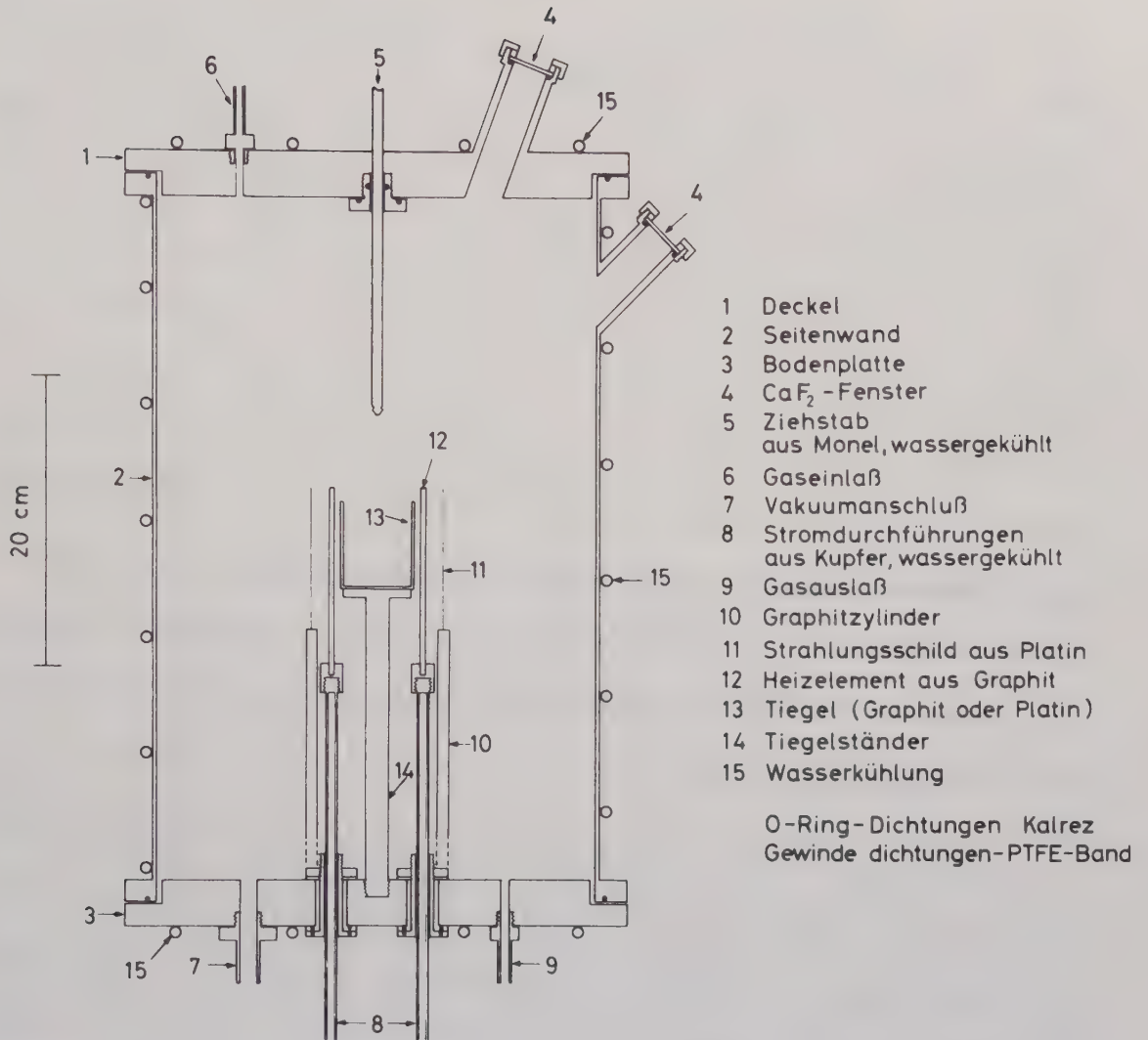


Abb.2.12.: Die Czochralski-Apparatur

aus Monel gefertigt ist. Die Zieh- und Drehantriebe sind fest mit dem oberen Deckel verbunden. Das Mittelteil besteht aus einem geschweißten Monelzylinder mit jeweils einem Flansch an den Enden. Außerdem ist dort ein zweites Beobachtungsfenster angebracht. Als Fenstermaterial wird CaF_2 benutzt, da es beständig gegen HF und F_2 ist und einen hohen

Schmelzpunkt besitzt (ca. 1420 °C). Kammer, Stromdurchführungen und Ziehstab sind wassergekühlt.

Bei der Verwendung dieser korrosiven Atmosphären sind die Dichtungen der Anlage besonders problematisch. übliche Dichtungswerkstoffe wie NBR (Acrylnitril-Butadien-Kautschuk) und FKM (Fluor-Kautschuk) sind nicht beständig gegen HF und F₂. Die Gas- und Vakuumanschlüsse sind als PTFE-Band gedichtete Monelverschraubungen ausgeführt. Dies ist wegen der bereits im letzten Abschnitt erwähnten mechanischen Eigenschaften von PTFE nur bei Dichtungen möglich, die stets auf konstanter Temperatur gehalten werden. Die Fenster, die Stromdurchführungen, die Thermoelementdurchführung und der Ziehstab sind mit O-Ringen aus dem Fluorelastomer KALREZ (DuPont) abgedichtet. Die KALREZ-Dichtringe haben sich sowohl in reiner HF- als auch in verdünnter (5% F₂ in Ar) F₂-Atmosphäre gut bewährt, eine Beschädigung der Dichtringe durch chemischen Angriff konnte nicht festgestellt werden.

KALREZ-Dichtringe für die Deckeldichtungen waren zur Zeit der Konstruktion der Anlage in der erforderlichen Größe nicht erhältlich, und bis jetzt werden die erforderlichen metrischen Größen nicht hergestellt. Daher wurde hier auf einen O-Ring aus NBR zurückgegriffen. Eine zusätzliche Dichtung aus dickem PTFE-Band schützt den O-Ring hinreichend vor dem chemischen Angriff, kann jedoch alleine nicht die geforderte Gasdichtheit gewährleisten. Dichtungen aus reinem festem PTFE sind wegen der erwähnten plastischen Verformung nicht geeignet. Die Gesamtleckrate des Systems ist kleiner als 10⁻⁸ mbar l/s, das entspricht der üblichen Leckrate eines Hochvakuumsystems.

Das Widerstandsheizelement und der Tiegelhalter sind aus Graphit. Tiegel und Strahlungsschild sind je nach eingesetzter Atmosphäre aus Platin oder Graphit. Platin und Graphit sind beide wie bereits erwähnt selbst bei hohen Temperaturen beständig gegen HF. Diese Werkstoffe sind jedoch nicht gegen F_2 beständig, sie reagieren vielmehr mit dem Fluor und bilden Verbindungen, die bei den hier üblichen Züchtungstemperaturen von 700°C - 1300°C gasförmig sind. Diese gasförmigen Reaktionsprodukte kondensieren auf den kalten Innenwänden der Züchtungskammer und haben keinen Einfluß auf die Kristallqualität. Graphit hat jedoch gegenüber Platin einen erheblichen Kostenvorteil, so daß bei Verwendung einer F_2 -Atmosphäre nur der Einsatz von Graphit sinnvoll ist.

Es ist darüber hinaus kein Werkstoff bekannt, der in dem angegebenen Temperaturbereich beständig gegen Fluor ist. Es bilden sich entweder die erwähnten flüchtigen Fluoride oder feste Deckschichten aus den entsprechenden Fluoriden, die unter Umständen sogar passivierend wirken können, aber möglicherweise auch die Schmelze verunreinigen. Dieser offensichtliche Nachteil des Fluors gegenüber HF wird durch die bessere Handhabbarkeit kompensiert. Fluor hat gegenüber HF den Vorteil, daß es nicht in der Züchtungsapparatur kondensieren kann. HF besitzt einen Siedepunkt von 19.6°C , so daß bei entsprechend niedriger Kühlwassertemperatur eine Kondensation auf den Kammerwänden auftritt. Darüber hinaus treten bei der Verwendung von Fluor keine Reaktionsprodukte auf, die Wasserstoff oder Wasser enthalten und damit eine Reduktion der Seltenerdmetalle oder eine erneute Verunreinigung ermöglichen. Außerdem ist Fluor das stärkste Fluorierungsmittel, das auch schon bei tiefen Temperaturen (300°C) und in geringer Konzentration (5% F_2 in Ar) eine ausreichende Wirkung zeigt.

Die Temperaturregelung des Graphitheizelementes erfolgt über einen kommerziellen PID-Regler (H&B). Der Ziehkopf ist eine Eigenkonstruktion des Kristallabors des Physikalischen Instituts. Die beschriebene Czochralski-Apparatur ist für Züchtungstemperaturen bis 1300 °C ausgelegt und wird bis zu einem Druck von 3 bar betrieben.

2.2.3. Die Gas-Versorgung

Das Gasversorgungssystem, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 2.13. gezeigt ist, bedient die beiden beschriebenen Kristallzüchtungsapparaturen und ist zusätzlich evakuierbar. Das System ist für die Verwendung der Gase Ar, HF, F₂ und für F₂-Ar Mischungen konzipiert. Die Ar-F₂ Mischung wird aus einer 28 bar Druckflasche über einen F₂ beständigen Druckminderer (B15F, Matheson) entnommen. Die HF-Flasche wird zur Gasentnahme beheizt (25 -35°C). Das Entnahmeventil ist ein Absperrventil aus Monel (Druva). Als Werkstoff für die Gasleitungen wird bei beweglichen Leitungen PTFE-Schlauch, ansonsten Kupferrohr eingesetzt. Die Monel-Faltenbalgventile (M-4BK, Nupro) besitzen KEL-F (3M Company) Spindelspitzen. Die Leitungsverbindungen werden durch Schraubverbindungen aus Monel (Swagelok) hergestellt. Der Gasdruck des Systems wird an drei Stellen mit Monelmanometern (Chemogas) gemessen.

Das gesamte Gasversorgungssystem einschließlich der Züchtungsapparaturen wird zwischen den einzelnen Züchtungsläufen auf Leckagen überprüft. Die Vakuumdichtheit wird mit einem He-Lecksucher untersucht, die Druckbeständigkeit wird unter 5 bar Argon geprüft.

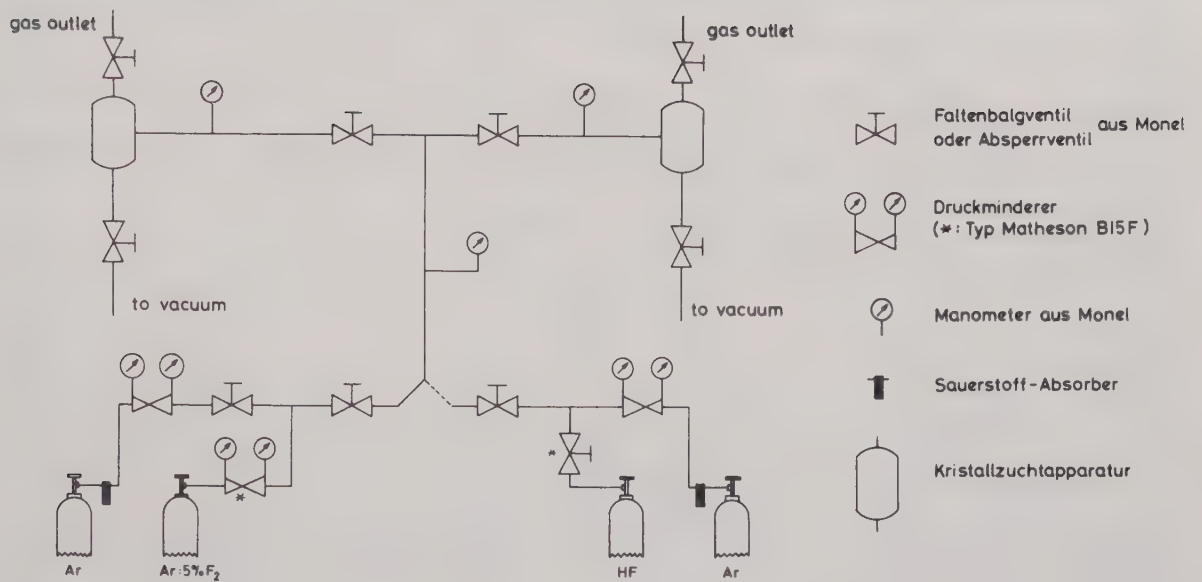


Abb.2.13.: Das Gasversorgungssystem

2.3. Ergebnisse der Kristallzüchtung

In diesem Abschnitt werden die Züchtungsergebnisse vorgestellt und hinsichtlich des Wachstumsvorgangs diskutiert. Dabei wird wieder nach den verwendeten Verfahren, Bridgman- und Czochralski-Züchtung, unterschieden. Abschließend wird der Einfluß verschiedener Präparationsbedingungen auf den Sauerstoffgehalt der Fluoridkristalle am Beispiel des Mischkristalls $\text{Yb}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{F}_{2.67}$ untersucht.

2.3.1. Die Bridgman-Züchtung

Die Phasendiagramme der ternären Seltenerdhexafluoride AF-BF-RF_3 sind bisher unbekannt, nur ein geringer Teil der möglichen Verbindungen dieser Systeme wurden bisher dargestellt. Im Kapitel 3. wird die Frage nach der Existenz und der Stabilität der Seltenerdhexafluoride aus den Systemen AF-BF-RF_3 eingehend untersucht. Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen am Beispiel der Holmiumverbindungen zu überprüfen, ist die Herstellung von 15 der möglichen 25 Kombinationen AF-BF interessant. Zur Kristallzüchtung dieser Verbindungen, deren physikalische Eigenschaften zum großen Teil unbekannt sind und deren Existenz teilweise fraglich ist, erscheint das Bridgman-Verfahren besonders geeignet. Abbildung 2.14. gibt einen Überblick über die untersuchten Verbindungen. Neben den thermodynamisch stabilen Phasen sind Struktur und Gitterkonstante sowie die Dichte angegeben. Die dazu notwendigen Strukturuntersuchungen werden

A \ B					
	Li	Na	K	Rb	Cs
Li					
Na	NaHoF_4 ♦ ?				
K	K_3HoF_6 (γ) ♦ ?	Fm3m a = 872 $\rho_x = 3,81$	(γ) P2 ₁ /n a = 743,6 c = 663 b = 1087 β = 90° $\rho_x = 3,72$ $\rho_p = 3,73$	$\gamma\text{-K}_3\text{HoF}_6$ ♦ ?	
Rb	Rb_3HoF_6 (α) ♦ RbHo_2F_7 ?	Fm3m a = 888,4 $\rho_x = 4,48$ $\rho_p = 4,48$	Fm3m a = 925 $\rho_x = 4,10$ $\rho_p = 4,10$	(α) I4 ₁ /amd a = 1332 c = 1832 $\rho_x = 4,38$ $\rho_p = 4,38$	Fm3m a = 946 "CsRbRbHoF ₆ " $\rho_x = 4,57$ $\rho_p = 4,57$
Cs	Cs_3HoF_6 (α) ♦ CsHo_2F_7 (α) ?	Fm3m a = 906 $\rho_x = 5,07$ $\rho_p = 4,96$	Fm3m a = 943 $\rho_x = 4,62$ $\rho_p = 4,58$	Fm3m a = 962 $\rho_x = 4,70$ $\rho_p = 4,52$	

Abb.2.14.: Übersicht über die untersuchten Verbindungen im System 2 AF BF HoF₃. Es sind die Raumgruppen, die Gitterkonstanten in pm und die Dichten in g/cm³ angegeben. ?: nicht identifizierte Phasen

in Kapitel 4. ausführlich diskutiert.

Für den Herstellungsprozeß werden die Ausgangsmaterialien mit einer typischen Reinheit von 99.9% (siehe Tabelle 2.3.) stöchiometrisch im Verhältnis $AF:BF:RF_3 = 2:1:1$ eingewogen und in einen Graphittiegel mit Deckel (siehe Abschnitt 2.2.1.) eingefüllt.

Tabelle 2.3.: Ausgangsmaterialien

Material	Hersteller Reinheit	Schmelz- temperatur °C	Siede- temperatur °C	Dampfdruck/ Temperatur mbar/°C
LiF	Merck Suprapur	845	1675	10^{-2} /820
NaF	Merck Suprapur	993	1695	10^{-2} /820
KF	Merck Suprapur	858	1505	10^{-1} /750
RbF	Merck Selectipur	795	1410	10^{-1} /730
CsF	Cerag 3N	682	1250	10^0 /710
HoF ₃	Cerag 3N	1143	2200	10^{-4} /800 10^{-2} /1100

Die Alkalifluoride CsF und RbF sind stark hygroskopisch und müssen vorher getrocknet werden. Der Graphittiegel wird in den Platintiegel eingebracht, der Tiegel verschlossen und das Material unter Vakuum (10^{-5} mbar) bei 300 °C über Nacht getrocknet. Dann wird bei 500-700 °C

mehrmals mit HF gespült, die gesamte Fluorierungsdauer beträgt 5-8 h. Anschließend wird die Züchtungsatmosphäre durch Ventile vom Gasversorgungssystem getrennt und das Ausgangsmaterial unter HF aufgeschmolzen. Der Gasdruck im Tiegel beträgt dann etwa 1.5 bar.

Nun beginnt der eigentliche Züchtungsvorgang, der Tiegel wird mit 0.16 mm/h im Ofen abgesenkt und durchfährt dabei einen Temperaturgradienten. Nach etwa 150 mm Weg wird die Tiegelbewegung angehalten und die Ofentemperatur langsam (ca. 100 °C/Tag) bis auf 100 °C erniedrigt. Bei dieser Temperatur herrscht jetzt im Tiegel ein Druck von etwa 0.8 bar. Dadurch läßt sich direkt nach der Züchtung die Dichtigkeit der Züchtungsapparatur überprüfen. Anschließend wird das HF-Gas mit Argon ausgeblasen und der Graphittiegel mit dem Zuchtkörper entnommen.

Das Gefüge des Zuchtkörpers läßt bereits eine erste Aussage über die Existenz der ternären Verbindung A_2BHoF_6 zu. Existiert keine ternäre Verbindung, so erwartet man mindestens zwei binäre Verbindungen. Die gleichzeitige Kristallisation zweier Komponenten führt im allgemeinen zu Instabilitäten an der Wachstumsfront, z.B. durch konstitutionelle Unterkühlung. Eine Ausnahme bilden Systeme, bei denen eine Komponente als Flußmittel für die andere Komponente wirkt. Demgegenüber lassen einphasige Zuchtkörper die Existenz einer Verbindung der eingewogenen Zusammensetzung A_2BHoF_6 vermuten. Natürlich muß diese Beobachtung durch eine Phasenanalyse überprüft werden. Bei der Untersuchung der Proben muß man darauf achten, daß während der Präparation und Züchtung kein Material, etwa durch Verdampfung verlorenggeht. Ist das Gewicht des Zuchtkörpers merklich kleiner als die Einwaage, muß die Züchtung mit anderen Parametern, z.B. niedrigerer Ofentemperatur, wiederholt werden. Ist eine verdampfende Komponente eindeutig nachzuweisen, wird diese

Komponente im Überschuß eingewogen. Erst wenn die Züchtungsergebnisse in dieser Hinsicht eindeutig sind, kann man auf die Nichtexistenz der ternären Phase der gewählten Zusammensetzung schließen.

In der Tabelle 2.4. sind die Ergebnisse der Phasenanalyse aus Abschnitt 4. Zusammengefaßt. Man kann die untersuchten Verbindungen in drei Gruppen unterscheiden. Die erste Gruppe besteht aus den Systemen, die keine stabile A_2BHoF_6 -Verbindung besitzen. Zu ihr gehören alle Systeme die Li enthalten, sowie das System $2KF \cdot RbF \cdot HoF_3$. Alle diese Systeme zerfallen in Verbindungen der binären Systeme. Es konnten nicht alle auftretenden Phasen eindeutig bestimmt werden, insbesondere lassen sich keine Verbindungen der entsprechenden B-Komponenten, LiF oder RbF wie etwa $LiHoF_4$, nachweisen. Im Fall der LiF-Verbindungen läßt sich dies mit dem geringen Wirkungsquerschnitt des Li für Röntgenstrahlung erklären. So besitzt z.B. Cs einen etwa 27fach größeren Wirkungsquerschnitt als Li. Die Systeme mit $B=Li$ ergeben alle nur polykristallines, trübes und leicht poröses Material, das die für Holmiumfluoride typische braungelbe Farbe besitzt. Unterschiedliche Phasen lassen sich mit dem Auge nicht erkennen.

Im Gegensatz dazu liefert das System $2KF \cdot RbF \cdot HoF_3$ einen großen, transparenten hellgelben Bereich, der aus etwa 10 mm^3 großen Einkristallen der Verbindung $\gamma\text{-K}_3HoF_6$ besteht. Dieser ist deutlich gegen einen trüben, braungelben Bereich, der am Ende der Züchtung erstarrt ist, abgegrenzt. Diese zweite Phase, deren Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte, ist stark mit Rb angereichert.

Tabelle 2.4.: Ergebnisse der Bridgmanzüchtung
im System AF-BF-HoF₃ (2:1:1)

A	B	Phasen	Farbe	Kristallit- volumen (mm ³)
ohne Bildung von A BHoF -Verbindungen				
Na	Li	NaHoF ₄ + ?	braun-gelb, trüb	< 1
K	Li	γ -K ₃ HoF ₆ + ?	hellbraun, trüb	< 1
Rb	Li	α -Rb ₃ HoF ₆ + RbHo ₂ F ₇ + ?	braun-rosa, trüb	< 1
Cs	Li	α -Cs ₃ HoF ₆ + β -CsHo ₂ F ₇ + ?	braun-gelb, trüb	< 1
K	Rb	γ -K ₃ HoF ₆ + ?	hellgelb, klar hellbraun, trüb	1 - 10 < 1
mit Bildung von A BHoF -Verbindungen, ohne Elpasolith-Struktur				
K	K	γ -K ₃ HoF ₆ + β -KHo ₂ F ₇ + ?	hellgelb, klar braun-gelb, trüb	1 - 10 < 1
Rb	Rb	α -Rb ₃ HoF ₆	gelb, klar	100 - 1000
mit Bildung von A BHoF -Verbindungen, mit Elpasolith-Struktur				
K	Na	K ₂ NaHoF ₆ + NaHoF ₄	braun-gelb, trüb	1 - 10
Rb	Na	Rb ₂ NaHoF ₆	hellgelb, klar	100 - 1000
Rb	K	Rb ₂ KHoF ₆	braun-gelb, klar	1 - 10
Cs	Na	Cs ₂ NaHoF ₆	gelb, trüb	< 1
Cs	K	Cs ₂ KHoF ₆	hellgelb, klar	10 - 100
Cs	Rb	Cs ₂ RbHoF ₆	braun-gelb, klar	10 - 100
Rb	Cs	(CsRb)RbHoF ₆	hellgelb, klar	10 - 100

Die zweite Gruppe besteht aus Verbindungen, die zwar eine stabile A_2BHoF_6 -Verbindung bilden, aber keine kubische Elpasolithstruktur besitzen. Hierzu gehören die Verbindungen mit $A=B$, also die binären Systeme. Für $A=B=Li, Na$ ist bekannt, daß keine A_3HoF_6 -Verbindungen existieren [21]. Die Phasendiagramme der Systeme $LiF-HoF_3$, $NaF-HoF_3$ und $CsF-HoF_3$ sind in Abbildung 2.15. dargestellt.

Die Züchtung im System $KF-HoF_3$ ergibt zwei deutlich unterscheidbare Phasen, einen transparenten gelben Bereich aus etwa 10 mm^3 großen γ' - K_3HoF_6 Einkristallen und den am Ende der Züchtung erstarrten hellbraunen polykristallinen Bereich aus γ - K_3HoF_6 und β - KHo_2F_7 . Dagegen erhält man im System $RbF-HoF_3$ einen braun-gelben Zuchtkörper, der aus etwa 1 cm^3 großen α - Rb_3HoF_6 Einkristallen besteht.

Abbildung 2.16. zeigt die Phasendiagramme der den Ho-Systemen verwandten Systeme $KF-ErF_3$, $RbF-ErF_3$ und $CsF-ErF_3$. Überträgt man die Aussage dieser Phasendiagramme auf die entsprechenden Ho-Systeme, so erkennt man, daß die Fremdphase bei der K_3HoF_6 -Züchtung von höheren Temperaturen abgeschreckt sein muß, da bei Raumtemperatur auch Phasen mit einem kleineren Ho/K-Verhältnis als zwei stabil sind. Die Entmischung $Rb_3ErF_6 = Rb_2ErF_5 + RbF$ bei 60°C wird röntgenographisch im Ho-System nicht beobachtet. Rb_3HoF_6 ist jedoch stark hygroskopisch, so daß eine Entstehung von RbF nicht ausgeschlossen werden kann.

Zur dritten Gruppe gehören die Verbindungen A_2BHoF_6 mit kubischer Elpasolith-Struktur. Bis auf die Verbindung K_2NaHoF_6 sind alle Zuchtkörper frei von Fremdphasen. Bei K_2NaHoF_6 wird ein geringer Anteil an $NaHoF_4$ nachgewiesen. An dem trüben polykristallinen Material kann mit dem Auge keine Phasengrenze erkannt werden, ein inkongruentes Schmelzverhalten kann nicht ausgeschlossen werden. Alle anderen Verbindungen

liegen als transparente hellgelbe oder braungelbe Phasen mit unterschiedlicher Einkristallgröße vor.

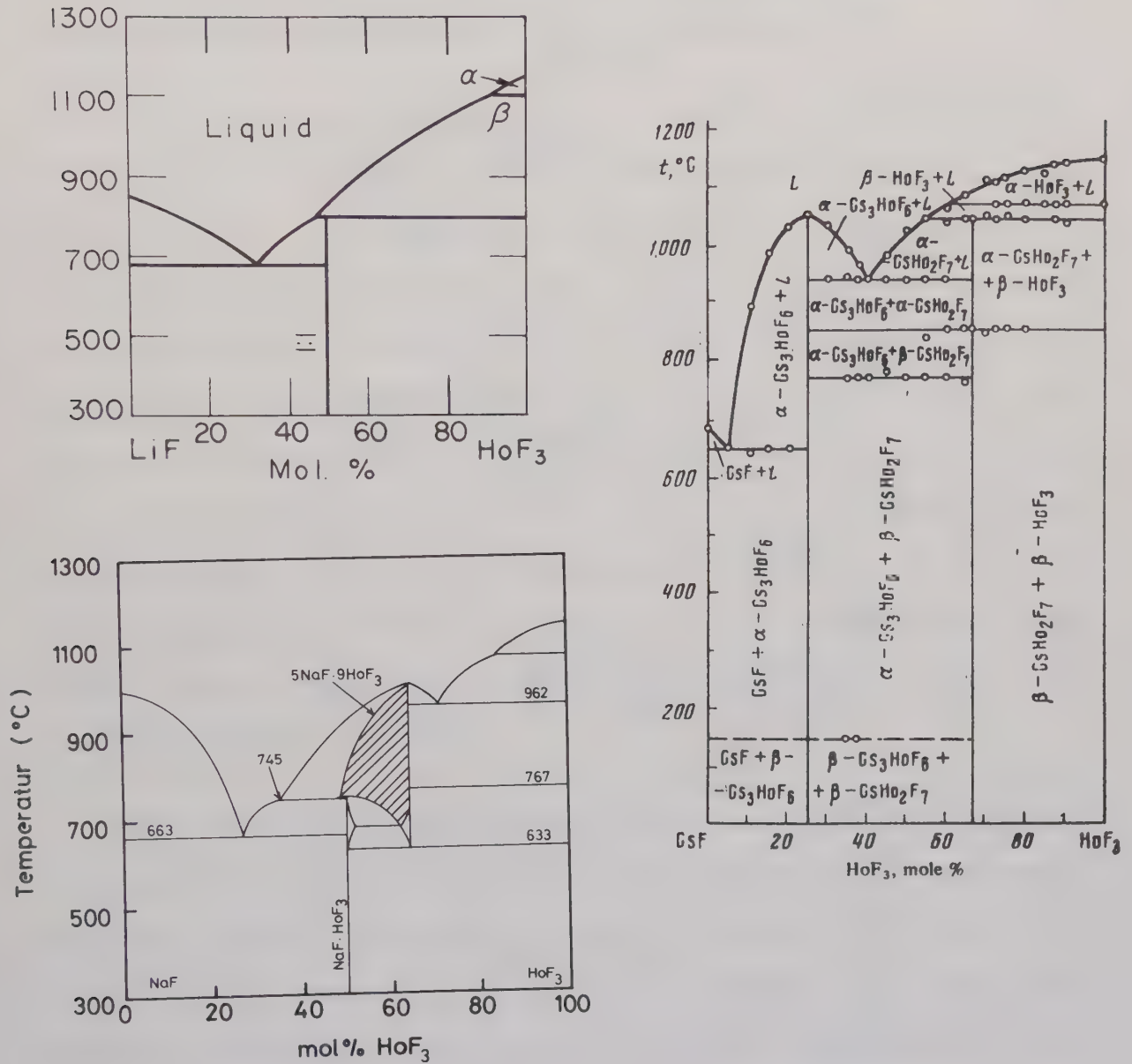


Abb.2.15.: Binäre Phasendiagramme der Systeme
LiF-HoF₃ /22/, NaF-HoF₃ /23/ und CsF-HoF₃ /24/.

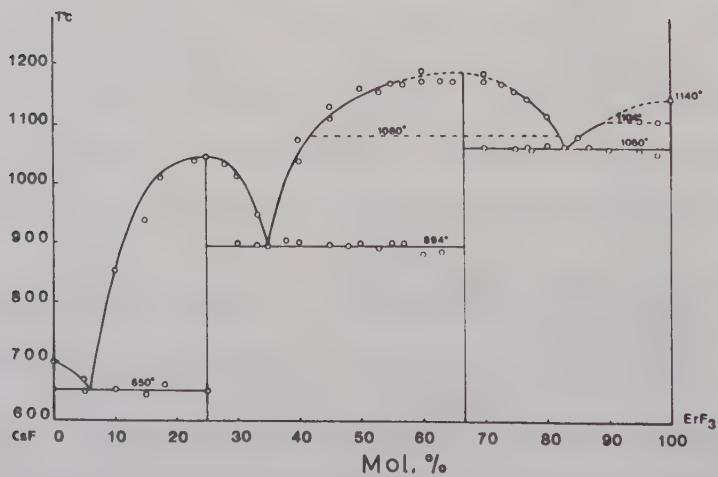
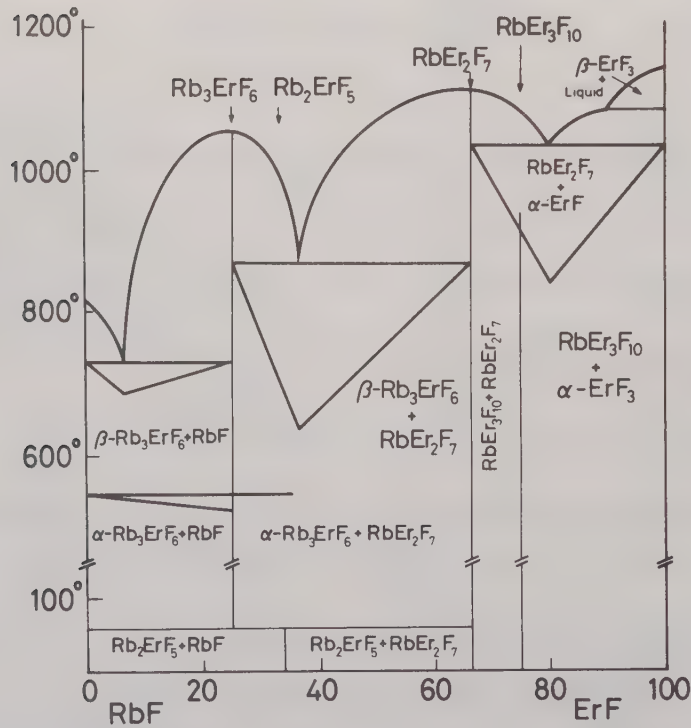
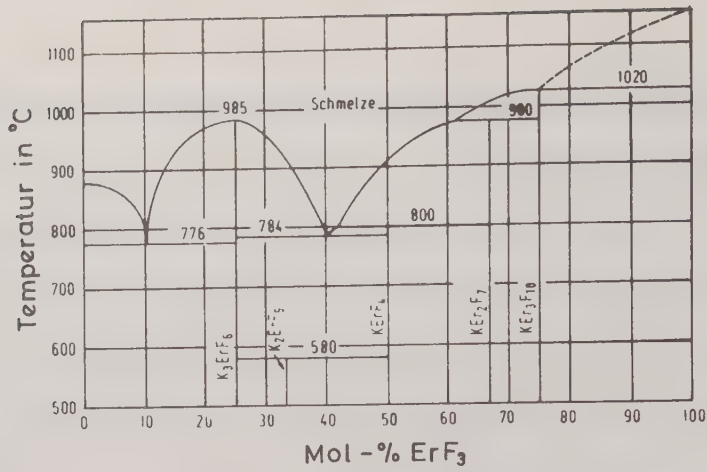


Abb.2.16.: Binäre Phasendiagramme der Systeme
KF-ErF₃ /25/, RbF-ErF₃ /26/ und CsF-ErF₃ /27/

Die am Ende der Tabelle 2.4. aufgeführte Verbindung mit $A=Rb$ und $B=Cs$ ist nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ein Mischkristall mit der ungefähren Zusammensetzung $(CsRb)RbHoF_6$. Die Cs-Ionen befinden sich also auf den A-Plätzen und die Rb-Ionen verteilen sich auf die freien A- und die B-Plätze. Im Gegensatz dazu tritt für $A=K$ und $B=Rb$ keine Mischkristallphase dieser Zusammensetzung auf.

Auffallend sind die geringen Kristallitgrößen, besonders bei der Verbindung Cs_2NaHoF_6 , obwohl hier ein einphasiger Zuchtkörper vorliegt. Die Ursache für das polykristalline Wachstum muß man in möglichen Instabilitäten der Wachstumsfront suchen. Man kann das Auftreten von Konstitutioneller Unterkühlung nicht ausschließen. Gerade CsF hat unter den beteiligten Fluoriden den höchsten Dampfdruck (siehe Tabelle 2.3.). Ein selektives Verdampfen des CsF würde die anderen Komponenten, NaF und HoF_3 , an der Wachstumsfront anreichern und kann so die Bedingung für Konstitutionelle Unterkühlung herbeiführen. Da aber auch geringere Wachstumsgeschwindigkeiten kein besseres Ergebnis liefern, muß man auch andere Ursachen in Betracht ziehen. Dabei ist die Untersuchung der Form der Wachstumsfront entscheidend.

Große Kristallite können nur entstehen, wenn die Wachstumsfront konvex geformt ist, da sich sonst die wachsenden Kristalle gegenseitig behindern. Zeichnet man das Temperaturprofil im Tiegel auf, so ergibt sich, daß die Krümmung der Wachstumsfront beim Absenken des Tiegels ihr Vorzeichen ändern kann. Abbildung 2.17. zeigt das Temperaturprofil der verwendeten Bridgman-Anlage und die Form der Wachstumsfront. Die Versuchsbedingungen werden hinsichtlich der Ofentemperatur und der Tiegelkühlung variiert. Es werden Temperaturprofile für etwa $1000^\circ C$ und $1250^\circ C$ Ofentemperatur aufgenommen. Die beiden Temperaturprofile bei

1000 °C unterscheiden sich durch eine zusätzliche Wasserkühlung am unteren Ende des Platintiegels voneinander. Die Temperaturen werden mit drei Pt-PtRh Thermoelementen an verschiedenen Stellen des Graphittiegels gemessen. Der Graphittiegel ist mit MgO, einem schlecht wärmeleitenden Pulver unter 1.5 bar Argon gefüllt, um realistische Züchtungsbedingungen zu simulieren. Die in der Abbildung eingezeichnete Wachstumsfront, d.h. die Schmelzpunktisotherme, hat nur qualitativen Charakter. Eine quantitative Bestimmung des radialen Temperaturprofils ist mit nur drei Meßwerten nicht möglich.

Kennt man den Schmelzpunkt einer Substanz, so kann man die Ofentemperatur immer so wählen, daß die Wachstumsfront die gewünschte Krümmung erhält. Bei den ternären Seltenerdhexafluoriden kennt man jedoch die Schmelzpunkte nicht und ist auf Schätzungen aufgrund von thermodynamischen Daten binärer Fluoride angewiesen. Ohne genaue Kenntnis des Schmelzpunktes gerät man jedoch leicht in den ungünstigen Teil des Temperaturprofils.

Eine Verbesserung des Temperaturprofils durch konstruktive Änderungen an der Züchtungsanlage ist nicht ohne weiteres durchführbar. Der Verlauf des Temperaturprofils wird hier nämlich nicht durch das Heizelement bestimmt, sondern in erster Linie durch den Tiegel selbst. Platin hat eine recht hohe Wärmeleitfähigkeit von 71.5 W/mK [28]. Der Temperaturgradient über den Tiegel wird daher wesentlich von der Länge des im Ofen befindlichen Teils des Tiegels bestimmt. Damit ändert sich der Wärmefluß über den Tiegel während des Absenkens und damit auch das axiale Temperaturprofil. Der axiale Temperaturgradient wird wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit des Platins immer kleiner als der radiale Temperaturgradient sein, was leicht zu einer konkaven Wachstumsfront führt und das Wachstum größerer Einkristalle stört.

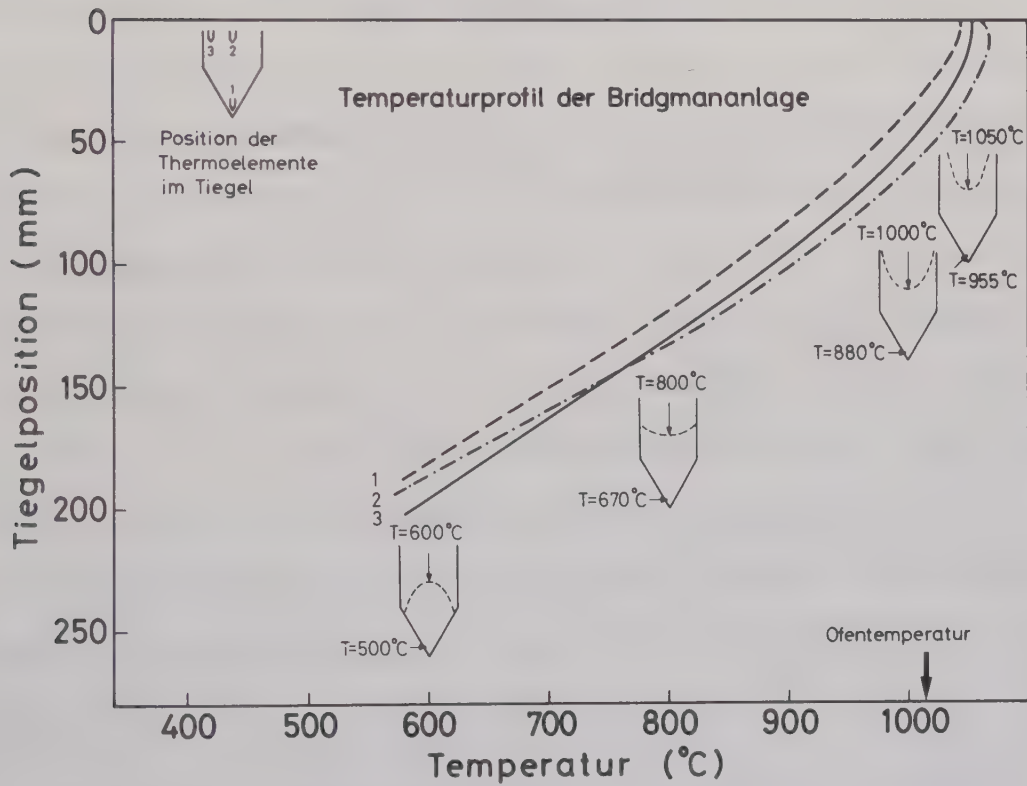
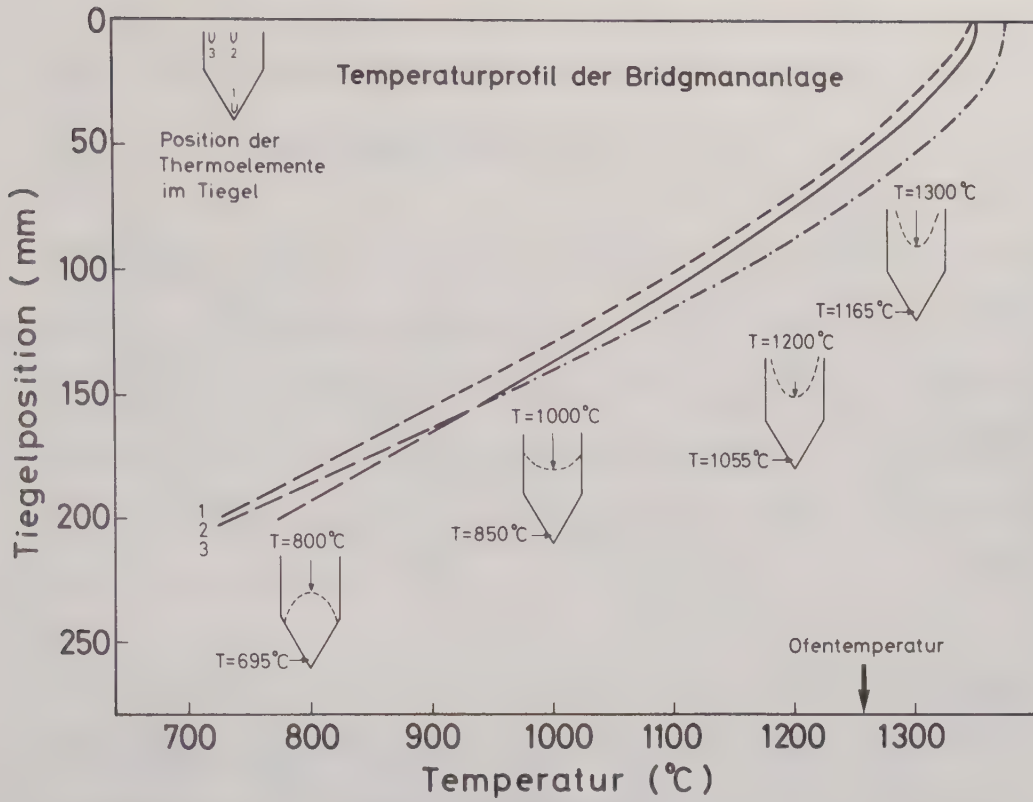


Abb.2.17.(a): Temperaturprofile der Bridgman-Apparatur mit Kühlung an der Tiegelspitze

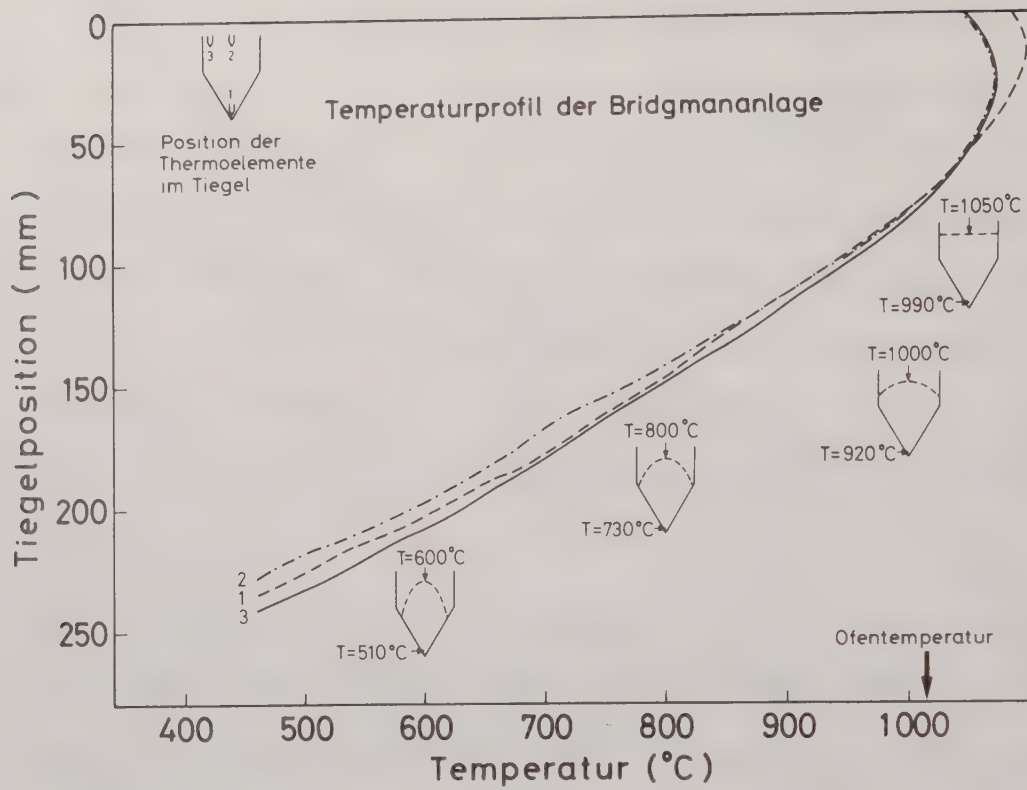


Abb.2.17.(b): Temperaturprofile der Bridgman-Apparatur ohne Kühlung an der Tiegelspitze

2.3.2. Die Czochralski-Züchtung

Für die Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren kommen nur Verbindungen mit geringen Dampfdrücken in Frage. Von den hier untersuchten Verbindungen sind demnach nur solche geeignet, die kein CsF enthalten. Von diesen Verbindungen wurde $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ für die Czochralski-Züchtung ausgewählt, da es nach den Erfahrungen der Bridgman-Züchtung am besten kristallisiert.

Die Präparation der Ausgangsmaterialien erfolgt in gleicher Weise wie bei der Bridgman-Züchtung. RbF , NaF und HoF_3 werden im molaren Verhältnis von 2:1:1 in einen zylindrischen Graphittiegel eingewogen, die Gesamteinwaage beträgt ca. 50 g. Anschließend folgt die Trocknung bei 200–300 °C im Vakuum und Fluorierung in der Züchtungsapparatur. Bei Verwendung von HF wird bei 500–700 °C fluoriert. Die Fluorierung mit dem Fluor-Argon Gemisch ($\text{Ar}:5\%\text{F}_2$) erfolgt bei 200–300 °C. Das Aufschmelzen und Züchten erfolgt in einer statischen fluorhaltigen Atmosphäre (HF oder $\text{Ar}:5\%\text{F}_2$) von etwa 1.2 bar. Der Schmelzpunkt von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ wird pyrometrisch zu $T = 840 \pm 5$ °C bestimmt. Die Temperatur der Schmelze wird etwa 20 °C oberhalb des Schmelzpunktes eingestellt, und ein zugespitzter Platinstab wird als Keim in die Schmelze eingetaucht. Als Ziehgeschwindigkeit wird 10 mm/h gewählt, die Kristallrotation beträgt etwa 5 U/min.

Nachdem unter diesen Bedingungen ein etwa zehn Millimeter langer und 8 mm dicker $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ -Kristall gewachsen ist, verringert sich der Durchmesser des Kristalls, so daß die Temperatur der Schmelze erniedrigt werden muß. Eine Phasenanalyse zeigt, daß das dabei auftretende poly-

kristalline Wachstum durch die Ausscheidung einer Fremdphase hervorgerufen wird. Es handelt sich bei der Fremdphase um NaHoF_4 , das einen inkongruenten Schmelzpunkt von etwa $T_s = 940^\circ\text{C}$ /23/ besitzt. Die Schmelztemperatur von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ liegt mit $T_s = 840^\circ\text{C}$ niedriger, so daß das NaHoF_4 an der Wachstumsfront polykristallin erstarrt. Die Bildung von NaHoF_4 läßt sich durch eine selektive Verdampfung von RbF erklären. Dabei kommen für die Wachstumsinstabilität zwei Ursachen in Frage. Erstens kann das Auftreten der Fremdphase eine direkte Folge der erwähnten Temperaturerniedrigung sein, zweitens muß die Möglichkeit einer konstitutionellen Unterkühlung (siehe Abschnitt 2.1.5.) durch eine Holmium-Anreicherung an der Wachstumsfront in Betracht gezogen werden.

Offensichtlich wird aber der Einfluß des RbF -Verlustes auf die Zusammensetzung der Schmelze nicht vollständig durch die Ausscheidung von NaHoF_4 ausgeglichen. Der verbleibende RbF -Mangel führt bei einem binären Phasendiagramm wie dem des $\text{RbF}-\text{ErF}_3$ -Systems in Abbildung 2.16. zu einer Schmelzpunkterniedrigung. Das $\text{RbF}-\text{ErF}_3$ -Phasendiagramm kann als vergleichbar zu dem unbekannten $\text{RbF}-\text{HoF}_3$ -Phasendiagramm angesehen werden. Die Verschiebung der Stöchiometrie der Schmelze muß nach Abb.2.16. zumindest lokal 10% übersteigen, um die Bildung einer weiteren Fremdphase der Zusammensetzung RbHo_2F_7 zu erklären, die erst am Eutektikum auskristallisiert. Diese Fremdphase tritt nach etwa 5mm polykristallinem Wachstum auf.

Der überwiegende Anteil des polykristallinen Teils von Zuchtkörper und Restschmelze, die ebenfalls diese beiden Fremdphasen enthalten, besteht aus der stöchiometrischen Verbindung $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$. Das bedeutet, daß die diskutierte Entstehung der Fremdphasen auf einen kleinen Teil des Schmelzvolumens beschränkt ist, etwa auf die Schmelzoberfläche von der

das RbF verdampft. Gleichzeitig muß man dann einen vorwiegend diffusiven Massentransport in der Schmelze annehmen, d.h. eine schlechte Durchmischung der Schmelze.

Damit ist der Größe der Kristalle eine Grenze gesetzt. Die meisten physikalischen Untersuchungsmethoden verlangen keine größeren Einkristalle, es ist für den Kristallzüchter aber von grundlegendem Interesse diese Beschränkung des Kristallwachstums aufzuheben. Es wird dazu vorgeschlagen, die Schmelze mit einer Graphitscheibe abzudecken, die in ihrer Mitte eine Öffnung für den wachsenden Kristall besitzt. Die Graphitscheibe wird zunächst die Verdampfungsverluste von der Oberfläche der Schmelze verhindern. Zieht man den Kristall aus dieser Öffnung wird die freie Schmelzoberfläche praktisch vollständig abgedeckt. Bei diesem Verfahren wird also versucht die Vorteile von Bridgman- und Czochralski-Züchtung zu vereinen. Es empfiehlt sich dabei einen einkristallinen Keim zu verwenden, da bei der Keimauslese durch einen Dünnhals bereits Holmiumanreicherungen an der Wachstumsfront entstehen können. Im Falle von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ kann man, wenn ausreichend große Bridgman-Kristalle nicht zur Verfügung stehen, NaF Kristalle als Fremdkeimmaterial benutzen. Die Gitterabstände beider Verbindungen sind annähernd gleich, eine Verunreinigung durch den Fremdkeim kann nicht auftreten. Mit diesen Modifikationen der Czochralski-Züchtung sollten sich große Einkristalle von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ herstellen lassen. Auch für die Züchtung der anderen Seltenerdhexafluoride bietet sich dieses Verfahren an.

2.3.3. Der Sauerstoffgehalt

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal der Fluoridkristalle ist ihr Sauerstoffgehalt. Unter Sauerstoffgehalt wird hier der Gesamtsauerstoffgehalt verstanden, d.h. hierzu tragen z.B. auch Wasser, OH-Ionen und Oxi-fluoride bei. Für die Verringerung des Sauerstoffgehaltes ist besonders der erste Schritt der Materialbehandlung, die Präparation, wichtig. In dieser Stufe wird durch Erhitzen in einer fluorhaltigen Atmosphäre der Sauerstoffgehalt der Ausgangsmaterialien reduziert. Bei der anschließenden Züchtung soll die fluorhaltige Atmosphäre eine erneute Aufnahme von Sauerstoff verhindern. Außerdem stabilisiert die Anwesenheit von Fluor den dreiwertigen Zustand des Seltenerdions, was besonders bei denjenigen Seltenen Erden wichtig ist, die auch einen stabilen zweiwertigen Zustand besitzen wie z.B. Ytterbium und Samarium. Die wesentliche Verringerung des Sauerstoffgehaltes ist jedoch bei der Präparation zu erwarten.

Der Einfluß verschiedener Präparationsbedingungen wird an dem Mischkristall $\text{Yb}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{F}_{2.67}$ untersucht. Es werden unterschiedliche Fluorierungsatmosphären (HF und $\text{Ar:5\% F}_2$) und unterschiedliche Tiegelwerkstoffe (Platin und Graphit) benutzt sowie die Präparationstemperatur variiert. Die Kristallzüchtung selbst wird in einer Edelgasatmosphäre (Ar) oder unter Vakuum durchgeführt um an dieser Stelle den Einfluß der Tiegelmaterialien zu untersuchen. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes erfolgt quantitativ über die Veraschung der Probe in Kohlenstoff und anschließender gaschromatographischer Analyse des resultierenden CO_2 /29/. Eine qualitative Kontrolle, die auch andere Elemente nachweist, wird mit einem Laserverdampfungs-Massenspektrometer (LAMMA) /30/ durchgeführt. In Tabelle 2.5. sind die verschiedenen Präparations-

und Züchtungsbedingungen und die dazugehörigen Sauerstoffgehalte zusammengefaßt. Zusätzlich ist die Farbe der $\text{Yb}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{F}_{2.67}$ -Kristalle angegeben, die braune Färbung ist ein Maß für den Gehalt an zweiwertigem Ytterbium /31/.

Die Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten Präparationsmethoden alle gut geeignet sind und daß Unterschiede im Sauerstoffgehalt erst durch die Züchtung eintreten. Der niedrigste Sauerstoffgehalt wird durch die Verwendung von Graphittiegeln und durch Überdruck in der Züchtungsapparatur erreicht (a). Züchtet man unter Vakuum, so macht sich die Kontamination mit Sauerstoff durch die unvermeidbare Leckrate bemerkbar (b). Offensichtlich können aber das heiße Graphitheizelement und der heiße Graphittiegel Sauerstoff einfangen, der hierbei zu CO_2 reduziert wird. Daher nimmt der Sauerstoffgehalt der aus Platintiegeln gezüchteten Kristalle stark zu (c),(d). Die Konzentrationsänderung des zweiwertigen Ytterbiums verläuft zwangsläufig umgekehrt, da der Kohlenstoff auf die Seltenerdionen ebenfalls reduzierend wirkt.

Der geeignete Weg zur Herstellung von sauerstoffarmen Seltenerdfluorid-Einkristallen läßt sich damit folgendermaßen zusammenfassen:

- 1) Präparation nach einer der in Tab. 2.5. genannten Verfahren
- 2) Kristallzüchtung
 - in fluorhaltiger Atmosphäre zur Stabilisierung der Oxidationsstufe und Einfangen des Sauerstoffs
 - unter Überdruck zur Vermeidung von Kontamination aus der Luft
 - unter Verwendung von heißem Graphit (Heizer, Tiegel) zum Binden des Sauerstoffs durch Reduktion.

Tabelle 2.5.: Sauerstoffgehalt von $\text{Yb}_{0.67}\text{Sn}_{0.33}\text{F}_{2.67}$ für verschiedene Präparationsbedingungen.

Präparationsbedingungen				
	Tiegel- werkstoff	Präparations- atmosphäre	Temperatur °C	Züchtungs- verfahren
(a)	Graphit	HF	1000	Bridgman **
(b)	Graphit	Ar:5%F	400	Czochralski *
(c)	Platin	HF	1000	Czochralski *
(d)	Platin	Ar:5%F	400	Czochralski *
Ergebnisse				
	Sauerstoffgehalt (ppm)		Farbe	
(a)	130		dunkelbraun, trüb	
(b)	450		hell- bis mittelbraun, transparent	
(c)	950		weiß bis hellbraun, transparent	
(d)	920		hell- bis mittelbraun, transparent	
**: in Argonatmosphäre, *: unter Vakuum				

3. Seltenerdhexafluoride

Verbindungen der dreiwertigen Seltenerdfluoride mit den Alkalifluoriden treten sowohl in binären als auch in ternären Systemen in großer Anzahl und mit unterschiedlichen Strukturen auf. Die Seltenerdhexafluoride des Typs $A(I)_2B(I)R(III)F_6$ (A, B = einwertiges Alkalimetallion, R = dreiwertiges Seltenerdion, I = Oxidationsstufe) bilden eine Untergruppe unter diesen Systemen mit gemeinsamer Struktur, der Elpasolithstruktur. Die verschiedenen Alkali-Seltenerdfluoridsysteme besitzen ähnliche chemische und thermodynamische Eigenschaften, insbesondere verändern sich diese Eigenschaften systematisch mit den Radienverhältnissen der beteiligten Kationen. Für die Ionenradienverhältnisse wird ein "rigid ion" Modell vorausgesetzt.

Diese Verwandtschaften innerhalb der Alkali-Seltenerdfluoridsysteme werden in Abschnitt 3.1 untersucht. Es lassen sich aus diesen Überlegungen Angaben über den Existenzbereich der Seltenerdhexafluoride mit Elpasolithstruktur gewinnen. In Abschnitt 3.2 wird die strukturelle Verwandtschaft zwischen den Elpasolithverbindungen der allgemeinen Formel $A(I)_2B(I)R(III)F_6$ für ein bestimmtes $R(III)$ am Beispiel des $Ho(III)$ -Ions diskutiert und schließlich die Beziehungen zwischen der Elpasolithstruktur und den verwandten Strukturfamilien der Perowskite und Hexahalometallate aufgezeigt.

3.1. Stabilität und Struktur der Seltenerdhexafluoride

Die binären Systeme $A(II)X - R(III)X_3$ ($X = \text{Halogenion}$) bilden eine Gruppe mit ähnlichen chemischen und thermodynamischen Eigenschaften. Dabei ist die Verwandtschaft innerhalb einer Reihe mit festem Halogenion wesentlich stärker ausgeprägt als die Verwandtschaft zwischen analogen Verbindungen mit unterschiedlichen Halogenionen. Die Ursache dafür ist die starke Zunahme von Ionenradius und Polarisierbarkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Elektronegativität innerhalb der Halogensgruppe vom Fluor zum Jod. Diese Verwandtschaftsbeziehungen gelten sicherlich nicht nur für die Seltenerdhalogenide, sondern auch für andere Alkali-Metall-halogenid-Systeme solange die entsprechenden Eigenschaften der Metallionen gleicher Ladung, z.B. ihr Ionenradius, weniger stark variieren als die der Halogenionen. Im Falle der Seltenen Erden besteht darüber hinaus eine zusätzliche chemische Verwandtschaft der Seltenerdionen untereinander, die auf ihre Elektronenkonfiguration zurückgeht, und in ähnlicher Weise nur noch bei den Actiniden auftritt.

Allen Seltenen Erden gemeinsam ist die Elektronenkonfiguration des Xenon mit zwei zusätzlichen $6s$ Elektronen; darüber hinaus wird innerhalb der Seltenen Erden vom Lanthan bis zum Luthetium mit steigender Ordnungszahl die $4f$ -Schale aufgefüllt. Die neutralen Atome des La, Gd und Lu besitzen außerdem ein $5d$ Elektron, das ebenso wie die $6s$ Elektronen der anderen Atome der Seltenen Erden beim Übergang in den dreiwertigen Zustand abgegeben wird. Abbildung 3.1. zeigt die radiale Ladungsverteilung R_{nl}^2 der $4f, 5s, 5p, 6s$ und $6p$ Elektronen am Beispiel des Ce. Die $4f$ -Schale ist stärker lokalisiert als die der $5s, 5p, 5d$ und $6s$ Elek-

tronen, so daß die äußere Elektronenschale, die ja die chemischen Eigenschaften eines Atoms wie etwa sein Bindungsverhalten, bestimmt, bei allen Seltenerdionen gleich ist. Trotz der steigenden Kernladungszahl bei gleichzeitiger Auffüllung einer inneren Elektronenschale kommt es zu einer starken Abnahme des Ionenradius mit wachsender Kernladungszahl, der sogenannten Lanthanidenkontraktion.

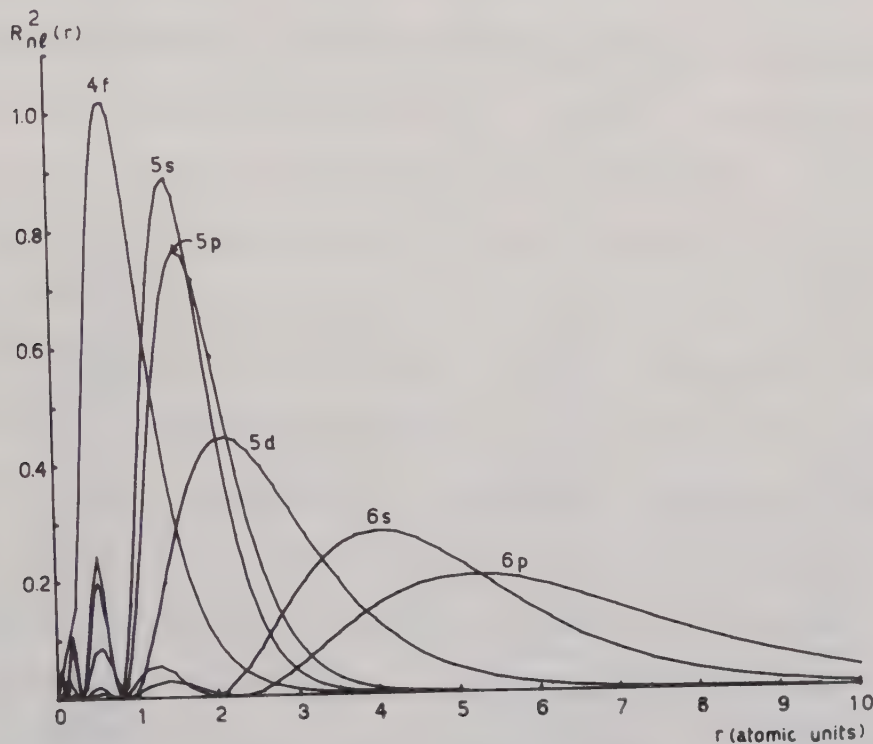


Abbildung 3.1.: Radiale Ladungsverteilung $R_{nl}^2(r)$ als Funktion des Radius r der 4f, 5s, 5p, 6s und 6p Elektronen für Ce nach /32/

Die dreiwertigen Seltenerdionen bilden somit eine Gruppe von Ionen mit gleicher Ladung und gleichartigem Bindungsverhalten und chemischen Eigenschaften. In Tabelle 3.1. sind die Ionenradien und die Elektronenkonfiguration der dreiwertigen Seltenerdionen zusammengestellt.

Tabelle 3.1.: Elektronenkonfiguration und effektive Ionenradien der dreiwertigen Seltenerdionen, der einwertigen Alkalimetallionen sowie des einfach negativ geladenen Fluors nach Shannon und Prewitt /33/. Die Elektronenkonfiguration der abgeschlossenen Schalen ist nicht aufgeführt. Die Ionenradien sind für oktaedrische Koordination (KZ = 6) angegeben.

Ion	Ladung	Elektronenkonfiguration	Ionenradius (pm)
F	-1	2p ⁶	119
Li	+1	1s ²	88
Na	+1	2p ⁶	116
K	+1	3p ⁶	152
Rb	+1	4p ⁶	163
Cs	+1	5p ⁶	184
La	+3	4f ⁰	120.1
Ce	+3	4f ⁰ 6s ¹	117.4
Pr	+3	4f ²	115.3
Nd	+3	4f ³	113.5
Pm	+3	4f ⁴	111.9
Sm	+3	4f ⁵	110.4
Eu	+3	4f ⁶	109.0
Gd	+3	4f ⁷	107.8
Tb	+3	4f ⁸	106.3
Dy	+3	4f ⁹	104.8
Ho	+3	4f ¹⁰	103.4
Er	+3	4f ¹¹	102.1
Tm	+3	4f ¹²	100.9
Yb	+3	4f ¹³	99.8
Lu	+3	4f ¹⁴	98.8

Der Einfluß des Kationenradius in einer Verbindung ist um so stärker, je kleiner der Anionenradius ist, da die Stabilität einer Verbindung i.a. vom Verhältnis der Radien der beteiligten Ionen abhängt und nicht von deren Absolutwert. Daher bilden die Verbindungen der Seltenerd-

erdfuoride diejenige Gruppe, bei der der Einfluß des Kationenradius am deutlichsten zu Tage tritt. Man kann in diesem Fall erwarten, daß die Vorhersage von unbekannten Eigenschaften einer solchen Verbindung bei Kenntnis der entsprechenden Eigenschaften analoger Verbindungen mit anderen Seltenerdionen möglich ist.

Aufgrund dieser Überlegungen konnte R.E.Thoma /34/ bereits vor über zwanzig Jahren die Verbindungsbildung in den binären Systemen $AF-RF_3$ mit Hilfe des Ionenradienverhältnisses $rA(I) / rR(III)$ vorhersagen, obwohl erst für einige wenige der möglichen binären Systeme ein Phasendiagramm bekannt war. Die ursprünglich von R.E.Thoma aufgestellten Regeln für die Existenz von Verbindungen im den Systemen $AF-RF_3$ für unterschiedliche molare Verhältnisse A:R enthalten drei Existenzgebiete, (a) keine Verbindung (Phasendiagramm mit Eutektikum), (b) eine einzige Verbindung mit A:R = 1:1 und (c) mindestens eine kongruent schmelzende Verbindung mit A:R = 3:1. Etwa zehn Jahre später konnte Thoma /35/ seine Vorhersagen an den inzwischen ausführlich untersuchten binären Systemen $AF - RF_3$ überprüfen. Neben kleinen Verschiebungen in den kritischen Radienverhältnissen der beteiligten Ionen $z = rA(I)/rR(III)$ ergab sich eine zusätzliche kubische Mischkristallphase $A_xR_{1-x}F_{3-2x}$ für $x = 0.5 \dots 0.67$ (b'), die allerdings nur bei hohen Temperaturen stabil ist. In Tabelle 3.2. sind die kritischen Radienverhältnisse z und die dazugehörigen Verbindungstypen angegeben. Neben den Werten von Thoma /34,35/ enthält Tabelle 3.2. auch die eigenen Berechnungen der kritischen Radienverhältnisse unter Berücksichtigung der inzwischen vorliegenden Phasendiagramme der Systeme $AF-RF_3$ /24-27,36-41/. Die Unterschiede zwischen den eigenen Werten und denen von Thoma beruhen wahrscheinlich auf dem Gebrauch unterschiedlicher Ionenradien. Den eigenen Rechnungen liegen die Ionenradien nach Shannon und Prewitt /33/

für $r_F = 119$ pm zugrunde, die in Tabelle 3.1. zusammengestellt sind. Darüber hinaus wird der Existenzbereich inkongruent schmelzender Verbindungen mit $A:R = 3:1$ (c') sowie kongruent schmelzender Verbindungen mit $A:R = 1:2$ (d) bestimmt.

Tabelle 3.2.: Existenzbereiche der Verbindungen verschiedener Zusammensetzung in den binären Systemen $AF-RF_3$ und die dazugehörigen Ionenradienverhältnisse $z = r_A(I) / r_R(III)$. Den eigenen Werten liegen die Ionenradien nach Tabelle 3.1. zugrunde.

Existenzbereich für	Ref. /34/	Ref. /35/	diese Arbeit
(a) ein einfaches eutektisches System	$z < 0.67$	$z < 0.70$	$z < 0.80$
(b) eine Verbindung mit $A:R = 1:1$	$0.77 < z < 1.40$	$0.70 < z < 1.36$	$0.81 < z < 1.52$
(b') eine Mischkristallphase mit Fluoritstruktur	- - -	$0.96 < z < 1.30$	$1.00 < z < 1.20$
(c') eine inkongruent schmelzende Verbindung mit $A:R = 3:1$	- - -	- - -	$1.25 < z < 1.35$
(c) eine kongruent schmelzende Verbindung mit $A:R = 3:1$	$1.43 < z$	$1.34 < z$	$1.35 < z$
(d) zusätzlich eine kongruent schmelzende Verbindung mit $A:R = 1:2$	- - -	- - -	$1.58 < z$

Will man diese Ergebnisse auf die ternären Systeme AF-BF-RF₃ übertragen, so muß man sowohl die binären Systeme AF-RF₃ und BF-RF₃ als auch das binäre System der beiden beteiligten Alkalifluoride AF-BF untersuchen. Im Falle der vollständig mischbaren Systeme RbF-CsF und KF-RbF lassen sich sicherlich die gleichen Kritischen Ionenradienverhältnisse für die verschiedenen Verbindungen mit unterschiedlichen Verhältnissen (A:B) angeben, wenn man das kritische Radienverhältnis der binären Systeme $z = r_{A(I)}/r_{R(III)}$ durch

$$z = \frac{x r_{A(I)} + (1-x) r_{B(I)}}{r_{R(III)}} \quad (3.1.)$$

ersetzt. Dabei ist x der Molenbruch von AF im System AF-BF. Man erhält dann wieder ein quasibinäres System A_xB_{1-x}F-RF₃.

Mit steigendem Radienverhältnis der Alkalimetallionen $r_{A(I)}/r_{B(I)}$ wird z für festes R(III) immer stärker von dem größeren Alkalimetallion bestimmt. Dabei verschwindet im binären System für $r_{A(I)}/r_{B(I)} > 2$ zunächst die Mischkristallphase und es bilden sich schließlich Verbindungen des Typs ABF₂. Dies ist für die Systeme CsF-LiF und RbF-LiF der Fall und führt zu quasibinären Systemen des Typs ABF₂-RF₃, für die die Verwendung des oben angegebenen Radienverhältnisses z als charakteristische Größe nicht mehr ohne weiteres gerechtfertigt ist. Trotzdem sollte der benutzte mittlere Ionenradius zumindest eine qualitative Aussage über die Existenz der entsprechenden Phasen ermöglichen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen für die ternären Systeme AF-BF-RF₃ bezüglich der Existenz von Verbindungen mit (A+B):R = 3:1 ist in Abbildung 3.2. dargestellt. Verbindungen dieser Zusammensetzung, d.h. mit der allgemeinen Formel A₂BRF₆ existieren, unabhängig vom beteiligten

Seltenerdion, nur für bestimmte Kombinationen der Alkalimetallionen. Existierende Verbindungen dieses Typs /10,25/ sind nach kubischer bzw. nichtkubischer Struktur unterschiedlich gekennzeichnet.

Aus der Abb. 3.2. ist ersichtlich, daß Verbindungen mit $r_A < r_B$, mit Ausnahme von Rb_2CsCeF_6 nicht bekannt sind. Dies ist durchaus plausibel, wenn man davon ausgeht, daß fast alle A_2BRF_6 Verbindungen in der Elpasolith- (K_2NaAlF_6 , $r_A > r_B$) oder Kryolith- (Na_3AlF_6 , $r_A = r_B$) Struktur kristallisieren. Für $r_A < r_B$ sind diese Strukturen nicht stabil. Weiterhin beobachtet man auch ein Fehlen aller Verbindungen mit $A = Li, Na$. Für $A = K$ und $B = Na$ sind für $Tb - Lu$, für $A = B = K$ und $A = Rb, B = Na$ sind für $Sm - Lu$ Hexafluoride dieser Zusammensetzung bekannt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Vorhersage, daß diese Seltenerdhexafluoride nur für $z > 1.35$ stabil sind. Alle anderen möglichen Kombinationen von A, B mit $r_A > r_B$ sollten aufgrund ihres Ionenradienverhältnisses für alle Seltenerdionen existieren, was durch die bisher bekannten Verbindungen bestätigt wird. Eine Ausnahme bilden lediglich die Verbindungen Cs_2LiRF_6 die bisher noch nicht dargestellt werden konnten.

Die Verbindungen K_2NaTbF_6 und K_2NaDyF_6 ($z < 1.35$) schmelzen inkongruent /25/, so daß ihre Existenz bei Zimmertemperatur nicht im Widerspruch zu den aufgestellten Regeln steht. Das Schmelzverhalten von Rb_2NaSmF_6 ist aus der Literatur nicht bekannt, sollte nach Abb.3.2. aber inkongruent sein. Alle auftretenden Verbindungen mit $A \neq B$ kristallisieren in der kubischen Elpasolithstruktur (schwarze Kreise in Abb. 3.2.), die Verbindungen mit $A = B$ besitzen i.a. Kryolithverwandte Strukturen mit niedriger Symmetrie (schwarze Quadrate in Abb. 3.2.). Die Struktur der Verbindungen Cs_3LaF_6 und Cs_3CeF_6 konnten bisher nicht eindeutig bestimmt werden (leere Kreise in Abb. 3.2.).

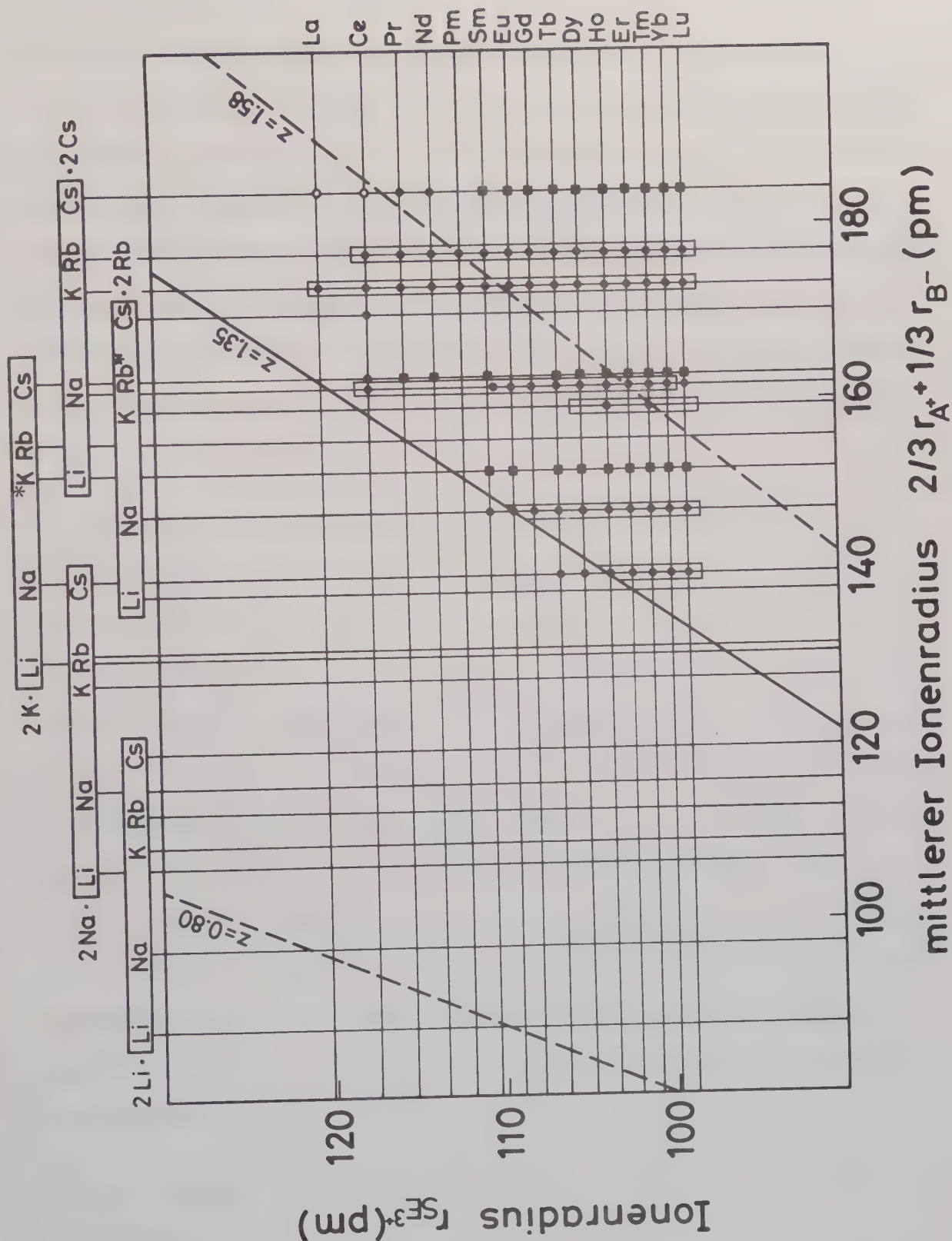


Abb.3.2.: Existenzbereich der Seltenerdhexafluoride A_2BRF_6 als Funktion der Ionenradien
 ■ Kryolithstruktur, ● Elpasolithstruktur
 ○ kubisch (Raumgruppe nicht bestimmt)
 □ kubische Elpasolithstruktur nach dem Goldschmidt'schen Toleranzfaktor (siehe Kap. 3.1.); *: existierende Verbindungen bei gleichem mittleren Ionenradius.

Mit Hilfe des Ionenradienverhältnisses z läßt sich der Existenzbereich der Seltenerdhexafluoride vom Typ A_2BRF_6 vorhersagen. Verbindungen dieses Typs existieren für $z > 1.35$. Die bei diesen Verbindungen möglichen Phasen werden im folgenden Abschnitt am Beispiel des Systems AF-BF-HoF₃ näher untersucht. Holmium ist insofern ein geeigneter Kandidat dafür, da sowohl alle möglichen A, B - Kombinationen sowie alle möglichen Strukturtypen als auch Verbindungen mit Ionenradienverhältnissen in der Nähe des kritischen Wertes von $z = 1.35$ auftreten.

3.2. Struktur der Holmiumhexafluoride

Das Ziel der Untersuchungen am System AF-BF-HoF_3 ist die Bestimmung des Stabilitätsbereiches der kubischen Elpasolithe vom Typ A_2BHoF_6 . Von den 25 möglichen Verbindungen sind nur solche interessant, für die das Ionenradienverhältnis $z > 1.35$ und $r_A > r_B$ ist. Von einigen dieser Verbindungen ist bekannt, daß sie in der kubischen Elpasolithstruktur kristallisieren [10,42].

Die kubische Elpasolithstruktur ist in Abbildung 3.3. dargestellt. Zwischen der Elpasolithstruktur $(\text{A(II)}_2\text{B(II)M(III)X}_6)$, der Perowskitstruktur (A(II)M(II)X_3) und den Hexahalometallaten mit Antifluoritstruktur $(\text{A(II)}_2\text{M(IV)X}_6)$ besteht eine enge Verwandtschaft. Aus der Perowskitstruktur erhält man durch abwechselnde Besetzung der M(II) -Plätze mit den B(II) und M(III) Ionen die Elpasolithstruktur, bei der die Kantenlänge der Elementarzelle gegenüber der Perowskitstruktur verdoppelt ist. Läßt man in der Elpasolithstruktur entweder alle B(II) - oder M(III) -Plätze unbesetzt und belegt die verbleibenden Plätze mit den vierwertigen Metallionen M(IV) , so ergibt sich die Antifluoritstruktur der Hexahalometallate. Diese Verwandtschaftsbeziehungen werden in Abb.5.1. verdeutlicht, die eine Aufsicht auf die (001)-Fläche dieser drei Strukturen zeigt.

Es liegt daher nahe, auch den Goldschmidt'schen Toleranzfaktor t für die Perowskite

$$t_p = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_x}{r_M + r_x} \quad (3.2.)$$

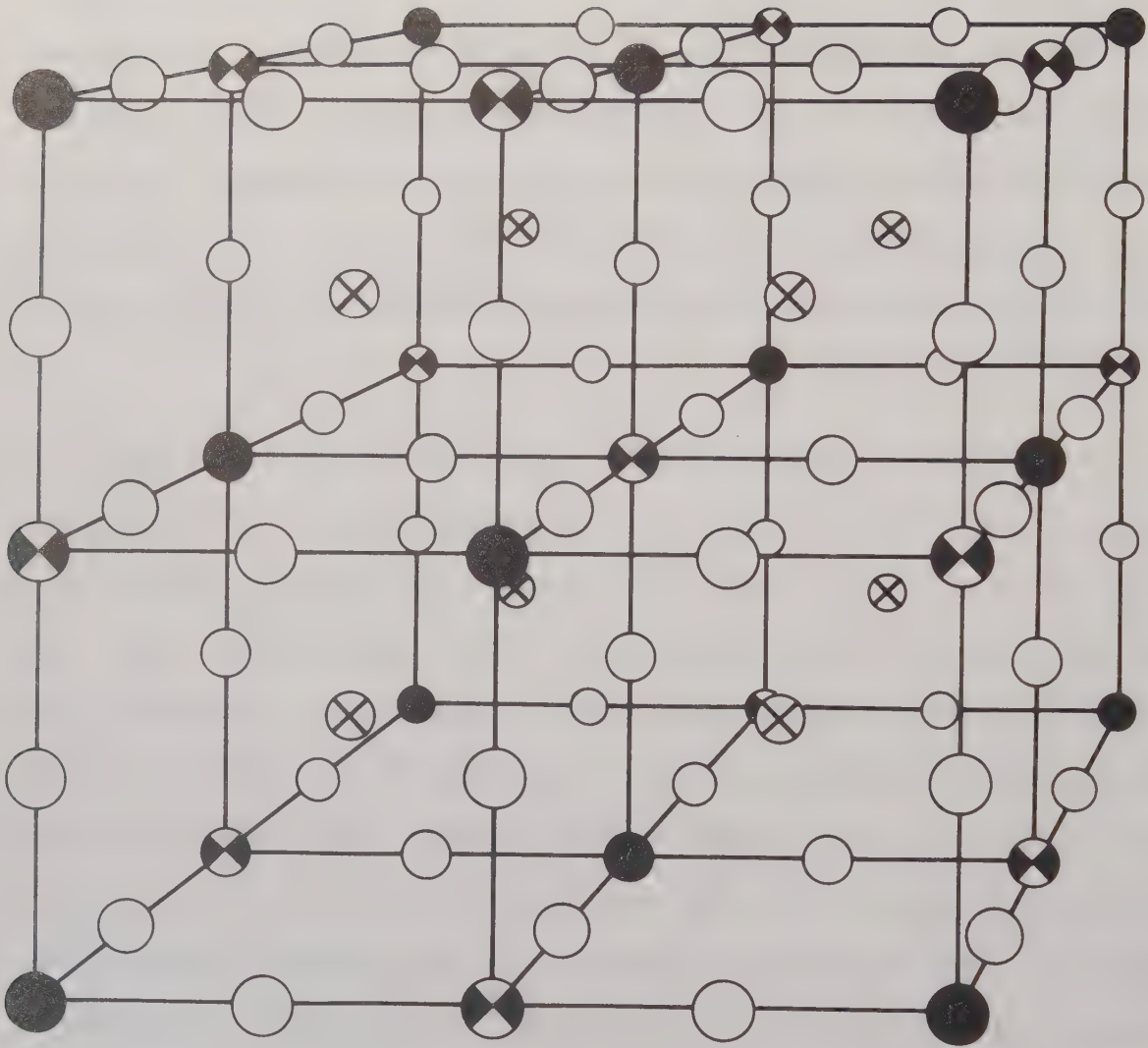


Abb.3.3.: Kubische Elpasolithstruktur A_2BRF_6
⊗ A(I)-Plätze ⊙ B(I)-Plätze
● R(III)-Plätze ○ F(-I)-Plätze

auf die anderen Strukturen zu übertragen. Der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor beschreibt die Raumauffüllung einer Struktur durch das Verhältnis der Ionenradiensumme von Würfelkante und Flächendiagonale. Für die Elpasolithstruktur erhält man demnach

$$t_E = \sqrt{2} \frac{r_A + r_X}{r_M + r_X + r_B + r_X} \quad (3.3.)$$

und für die Hexahalometallate

$$t_H = \sqrt{2} \frac{r_A + r_X}{r_M + 2r_X} \quad (3.4.).$$

Für $t=1$ erhält man eine optimale Raumausfüllung und damit eine stabile kubische Struktur. Die kubische Struktur bleibt auch für $t < 1$ zunächst stabil. Im einzelnen erhält man als Funktion des Toleranzfaktors die in Tabelle 3.3. angegebenen Strukturen.

Tabelle 3.3.: Stabile Strukturen als Funktion des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors t

=====	
$t < 0.78$	Keine stabile Struktur dieses Typs (P,E,H)
$0.78 < t < 0.88$	tetragonal oder rhombisch verzerrte Struktur
$0.88 < t < 1.00$	kubische Struktur
$1.00 < t < 1.08$	hexagonale Struktur

Das Konzept des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors ist vor allen Dingen bei den Perowskiten erfolgreich angewandt worden und kann auf die Elpasolithe übertragen werden /43-45/. Es lassen sich mit dem Goldschmidt'schen Toleranzfaktor natürlich nur Verbindungen mit gleichem

Anion vergleichen, da der Einfluß der Polarisierbarkeit in diesem Modell nicht berücksichtigt wird. Gerade bei den Halogenionen nimmt die Polarisierbarkeit stark vom Fluor zum Jod zu. Darüberhinaus muß man die Vergrößerung des 12-fach koordinierten A(I)-Ions gegenüber der 6-fachen Koordination des B(I)-Ions berücksichtigen. Tabelle 3.4. gibt einen Überblick über die Radien der beteiligten Ionen in unterschiedlichen Koordinationen. Die Änderung der Ionenradien mit der Koordinationszahl ist beträchtlich und für das Li-Ion am stärksten ausgeprägt. Der Einfluß der Koordination auf den Ionenradius zeigt, daß der Radius keineswegs eine feste Größe ist, sondern je nach Umgebung variieren kann. Die Radiensummen, die dem Goldschmidt'schen Toleranzfaktors zugrunde liegen, ändern sich dabei schwächer als die Radien selbst.

Tabelle 3.4.: Ionenradien (in pm) der einwertigen Alkalimetallionen und des einwertigen Fluors für verschiedene Koordinationen nach /33/.

Ion	Koordinationszahl				
	12	8	6	4	2
Li	110*		88	73	
Na	138*	130	116		
K	174	165	152		
Rb	187	174	163		
Cs	202		184		
F			119	117	114.5

*: aufgrund der Radienänderungen der anderen Alkalimetallionen geschätzte Werte

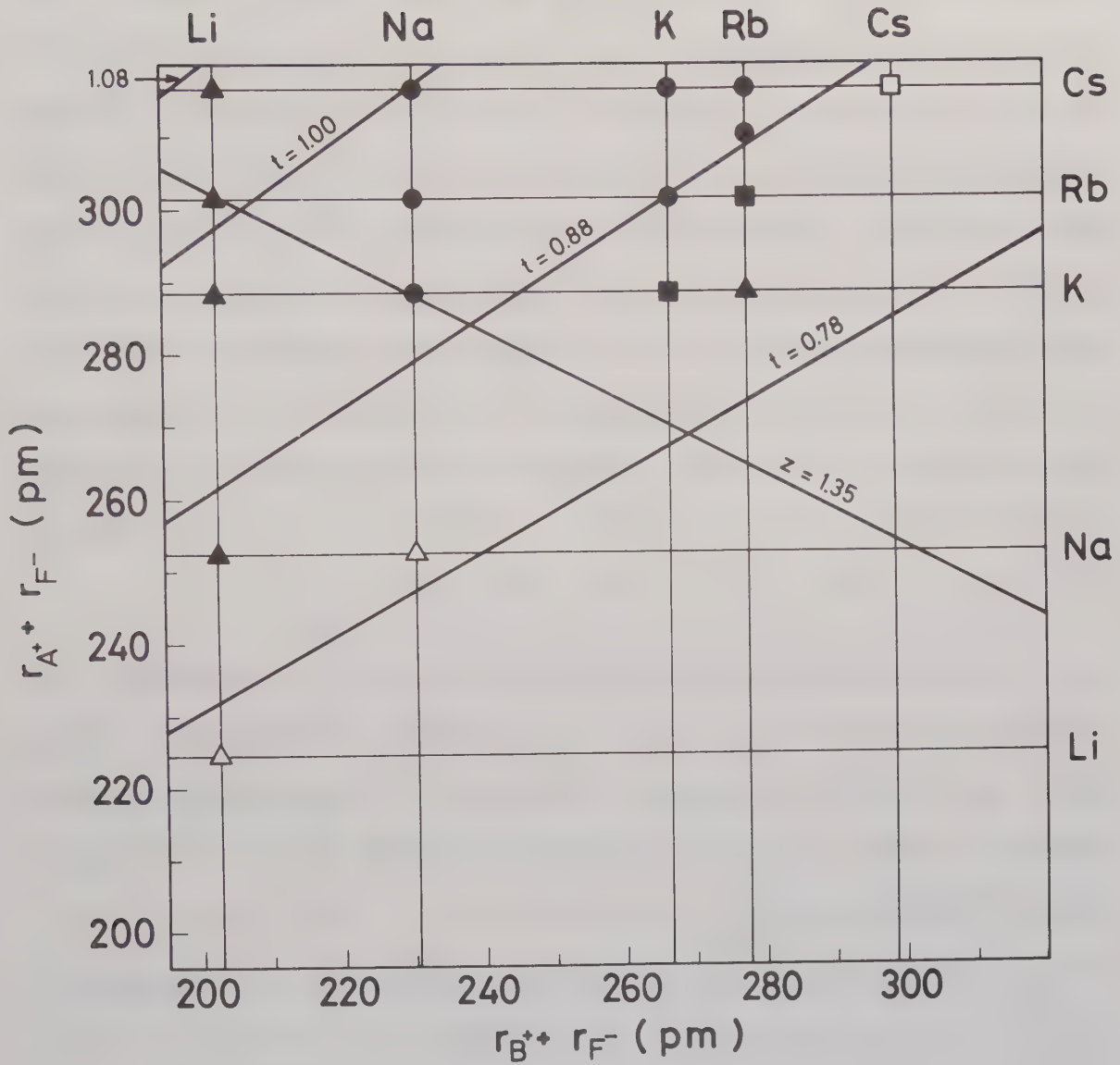


Abb.3.4.: Existenzgebiet der Elpasolithe A_2BHoF_6
 t: Goldschmidt'scher Toleranzfaktor
 z: Ionenradienverhältnis
 ●: kubisch, ■: tetragonal,
 ▲: keine Elpasolithstruktur,
 offene Symbole nach /35/ und /24/

Dies führt zu den unterschiedlichen Radiensummen r_A+r_F und r_B+r_F für $A=B$ in der Abbildung 3.4., die die Existenzgebiete der unterschiedlichen Strukturen für die Verbindungen des Typs A_2BHoF_6 aufgrund des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors zeigt. Das Existenzgebiet der Elpasolithe wird durch die Linien mit $z = 1.35$, $t = 0.88$ und $t = 1.00$ begrenzt. Die im System $AF-BF-HoF_3$ untersuchten Verbindungen (siehe Abschnitt 2.3.1.) sind hier ebenfalls eingetragen. Die Linie mit $z=1.35$ markiert die untere Grenze des Existenzgebietes der Verbindungen mit der Zusammensetzung $AF:BF:HoF_3 = 2:1:1$. Die Übereinstimmung zwischen den aufgrund der Ionenradien vorhergesagten Strukturen mit den tatsächlich auftretenden Strukturen in dem untersuchten System ist sehr gut. Nur die Existenz eines hexagonalen Cs_2LiHoF_6 ist fraglich, der Nachweis dieser Verbindung ist bisher nicht gelungen (siehe Abschnitt 2.3.1.).

Aufgrund dieser Resultate ist es möglich den Existenzbereich der kubischen Elpasolithstruktur auch für die anderen Seltenerdionen anzugeben. In Abb. 3.2. sind die Verbindungen, für die nach den vorangegangenen Überlegungen eine kubische Elpasolithstruktur erwartet wird, entsprechend gekennzeichnet.

Damit läßt sich ein systematisches Vorgehen für die Herstellung kubischer Elpasolithe des Typs A_2BRF_6 angeben:

- Bestimmung des Ionenradienverhältnisses
$$z = (2/3 r_A + 1/3 r_B)/r_R$$
- Auswahl der Kombinationen mit $z > 1.35$
- Bestimmung des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors
$$t = \sqrt{2} (r_A+r_F)/(r_B+r_F+r_R+r_F)$$
- Auswahl der Verbindungen mit $0.88 < t < 1.00$

4. Experimente

In diesem Kapitel werden die verschiedenen physikalischen Untersuchungsmethoden, die zur Beschreibung der hergestellten Seltenerd-hexafluoride verwendet werden, vorgestellt. In den einzelnen Abschnitten wird zunächst eine kurze Einführung in die Grundlagen der jeweiligen Meßmethode gegeben. Anschließend wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Am Ende der jeweiligen Abschnitte steht eine Diskussion der Meßergebnisse. Der strukturelle Phasenübergang bei den Elpasolithen $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ wird erst im Kapitel 5. ausführlicher diskutiert.

Für das vorliegende Kapitel wird eine Unterteilung der Untersuchungsmethoden in Strukturanalyse und optische Untersuchungen vorgenommen. Der Abschnitt Strukturanalyse beschäftigt sich mit vergleichenden Untersuchungen der Strukturen der A_2BHoF_6 -Verbindungen bei Raumtemperatur, auf deren Ergebnisse bereits in Kapitel 2. und 3. zurückgegriffen wurde, und mit der Untersuchung der Tieftemperaturphase dieser Verbindungen. Für die Strukturanalyse wird die Röntgenpulverdiffraktometrie, ergänzt durch energiedispersive Röntgenanalyse und Dichtemessungen eingesetzt. Die Tieftemperaturphase wird mit Hilfe der Neutronenpulverdiffraktometrie untersucht.

Bei den optischen Untersuchungsmethoden liegt der Schwerpunkt auf der Ramanspektroskopie an Einkristallen von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$. Desweiteren wird die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung bestimmt.

Die in Kapitel 5. diskutierten elastischen Messungen wurden freundlicherweise von C.Lingner zur Verfügung gestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Ultraschallmethode zur Messung der Schallgeschwindigkeiten findet man bei B.Lüthi et al. /46/.

4.1. Strukturanalyse

4.1.1. Grundlagen

Der kristalline Festkörper zeichnet sich durch eine Fernordnung zwischen seinen Bausteinen, den Atomen, Ionen oder Molekülen aus. Damit wird die räumliche Verteilung der Atome richtungsabhängig, d.h. ein Kristall ist anisotrop. Diese Anisotropie kann man an vielen physikalischen Eigenschaften des Festkörpers wie zum Beispiel dem Brechungsindex, der elektrischen Leitfähigkeit und der elastischen Konstanten beobachten. Aufgrund ihrer Transformationseigenschaften lassen sich diese Materialkonstanten als Tensoren darstellen. Diese Tensoren enthalten zwangsläufig die Translationssymmetrie des Raumgitters. Das bedeutet, daß man für jede der 32 möglichen Punktgruppen bestimmen kann, welche Tensorelemente aufgrund der Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Struktur verschwinden bzw. mit einem anderen Tensorelement identisch sind. Für Tensoren zweiter, dritter und vierter Stufe sind die unabhängigen Tensorelemente für die einzelnen Punktgruppen tabelliert /47/. Eine solche indirekte Methode der Strukturbestimmung wird im Abschnitt 4.2. mit der Ramanstreuung angewandt. Die Ergebnisse dieser indirekten Methode sind jedoch auf die Analyse des Raumgitters, also der Punktgruppensymmetrie beschränkt.

Die direkte Methode der Strukturanalyse, die Beugung von Wellen am Kristallgitter, ist wesentlich leistungsfähiger als die indirekten Methoden. Man erhält hier neben der Symmetrie des Translationsgitters auch die Lage der Atome innerhalb einer Elementarzelle. Daraus läßt sich die Raumgruppensymmetrie bestimmen.

Für die Beugungsanalyse muß die Wellenlänge, bei Teilchen die de Broglie Wellenlänge der benutzten Strahlung, in der gleichen Größenordnung wie der Abstand zwischen den beugenden Objekten sein. Die Gitterabstände im Festkörper liegen bei 200 bis 2000 pm, man benötigt daher Wellenlängen von etwa 100 pm. Elektromagnetische Strahlung dieser Wellenlänge liegt im Röntgenbereich (100 pm = 12.4 keV). Die Wellenlänge von Teilchen, die mit den Gitterbausteinen wechselwirken, läßt sich bei moderierten Neutronen aus Kernreaktoren mit Monochromatoren (100 pm = 80 meV) und bei Elektronen über die Beschleunigungsspannung (100 pm = 144 eV) einstellen. Obwohl die Wechselwirkung von Röntgenquanten, Neutronen und Elektronen mit den Gitterbausteinen unterschiedlich ist, kann man den Beugungsvorgang einheitlich beschreiben.

Die Beugung von elektromagnetischen Wellen an einem Kristall läßt sich aus der Überlagerung der Beugungserscheinungen an den einzelnen Netzebenen darstellen. Für eine einzelne Schar paralleler Netzebenen erhält man aufgrund von geometrischen Überlegungen (Abb. 4.1.) den Gangunterschied zwischen konstruktiv interferierenden Streuwellen:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1.).$$

Dabei ist d der Netzebenenabstand, θ der Glanzwinkel, λ die Wellenlänge und n eine natürliche Zahl. Ausgehend von dieser Beziehung, der Bragg-Gleichung, kann man für die Strukturanalyse unterschiedliche Meßverfahren wählen. Arbeitet man mit Einkristallen, so liegt mit der Orientierung des Kristalls bezüglich der Achsen eines Röntgenspektrometers fest, welche Netzebenen zur Beugung beitragen. Benutzt man polychromatische Röntgenstrahlung, so erhält man im vollen Raumwinkel bei Vernachlässigung der Absorption alle Beugungslinien mit $d > d_0$,

wobei d_0 durch die kleinste zur Verfügung stehende Wellenlänge bestimmt wird. Aus der Lage der Beugungspunkte zueinander und zur Richtung des einfallenden Röntgenstrahls kann man die Orientierung eines Einkristalls bestimmen. üblicherweise benutzt man bei dieser Technik, dem Laue-Verfahren, nur einen kleinen Ausschnitt aus dem vollen Raumwinkel, meist untersucht man die Rückwärtsstreuung.

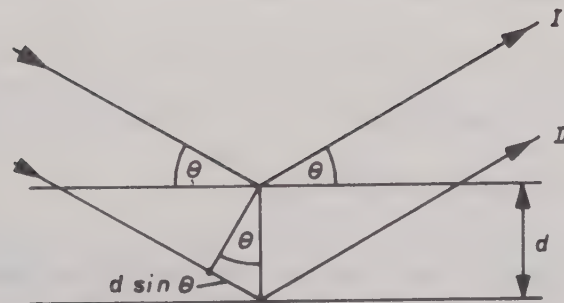


Abb.4.1.: Interferenz an einer Netzebenen-schar im symmetrischen Bragg-Fall

Bei Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung treten Beugungs-
linien für die gewählte Netzebenen-schar mit dem Abstand d nur für einen
bestimmten Wert des Streuwinkels 2θ auf. Der Kristall ist bei diesen
Einkristallbeugungsverfahren um drei senkrecht aufeinander stehende
Achsen drehbar. Dadurch lassen sich alle Beugungslinien, für die $d > \lambda/2$
gilt, in die Detektorebene bringen. Mit diesem Verfahren erhält man aus
der Lage und der Intensität der Beugungslinien die notwendige Informa-

tion über die Struktur des Kristalls.

Die Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung erlaubt es, statt eines Einkristalls auch kristalline Pulver zu untersuchen. Der Vorteil dieser Methode ist offensichtlich: Die Orientierung der Probe im Diffraktometer entfällt und es ist keine Einkristallzüchtung notwendig. Ein ideales Pulver besteht aus statistisch verteilten Kristalliten, so daß alle Beugungslinien in der Meßkreisebene beobachtet werden können. Dies führt gegenüber Einkristallverfahren zu erheblich kürzeren Meßzeiten, jedoch geht ein Teil der Information über die Struktur verloren, da Beugungslinien zu unterschiedlich orientierten Netzebenen mit gleichem Netzebenenabstand zusammenfallen. Da dieses Verfahren zur Strukturanalyse der Seltenerdhexafluoride verwendet wird, soll die Intensität der an einem Kristall gestreuten Röntgenstrahlung für ein Pulverexperiment etwas ausführlicher untersucht werden.

Die Gesamtintensität $I_s(hkl)$ der an der (hkl) -Netzebene gestreuten Röntgenstrahlung, also das integrale Reflexionsvermögen, läßt sich folgendermaßen formulieren /48/:

$$I_s(hkl) = \frac{1}{2} H \cos \theta \cdot Q(hkl) \frac{1}{2\mu} \quad (4.2.).$$

Dabei ist H die Häufigkeit der (hkl) -Fläche, $1/2\mu$ die Absorptionskorrektur für den symmetrischen Braggfall und der Faktor $0.5 \cos \theta$ beschreibt die Verteilung der Netzebenen in einem idealen Pulver. Die Größe $Q(hkl)$ ist das integrale Streuvermögen einer Einheitszelle und hat die folgende Form:

$$Q = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{1}{V^2} F^2(hkl) \quad (4.3.)$$

Der Faktor $(e^2/mc^2)^2$ ist der klassische Elektronenradius. Der Term $0.5 (1 + \cos^2 2\theta)$ trägt dem Verlust der gestreuten Strahlung durch Polarisation Rechnung. Der sogenannte Lorentzfaktor $\lambda^3/\sin 2\theta$ berücksichtigt den Anteil der Streuung in unmittelbarer Nähe eines reziproken Gitterpunktes. Das Volumen der Einheitszelle ist mit v bezeichnet. Im Strukturfaktor $F(hkl)$

$$F(hkl) = \sum_v f_v(\theta) e^{-B_v \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} e^{2\pi i \underline{r}^* \underline{r}} \quad (4.4.)$$

ist die Information über die Struktur des Kristalls enthalten. Der Ausdruck

$$\underline{r}^* \underline{r} = hx_v + ky_v + lz_v \quad (4.5.)$$

ist das Skalarprodukt aus dem reziproken Gittervektor

$$\underline{r}^* = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^* \quad (4.6.)$$

und dem Ortsvektor des v -ten Atoms in der Elementarzelle

$$\underline{r}_v = x_v \underline{a} + y_v \underline{b} + z_v \underline{c} \quad (4.7.)$$

Die Koeffizienten hkl sind die Miller-Indizes, a, b, c und a^*, b^*, c^* sind die Gitterkonstanten der Einheitszelle im Ortsraum bzw. im reziproken Raum. Der Debye-Waller Faktor B_ν

$$B_\nu = 8 \pi^2 \langle U_\nu^2 \rangle \quad (4.8.)$$

enthält die mittlere quadratische Schwingungsamplitude $\langle U_\nu^2 \rangle$ des Atoms ν , die mit steigender Temperatur zunimmt. Die Summe in Gleichung (4.4.) wird über alle ν Atome in der Einheitszelle ausgeführt.

Die Exponentialfunktion mit dem Skalarprodukt $\underline{r}^* \cdot \underline{r}$ enthält zusammen mit den Atomformfaktoren f_ν die Information über die Struktur des Kristalls. Die Streuintensität $I_s(hkl)$ ist nur dann von Null verschieden, wenn dies auch für die Strukturamplitude $F(hkl)$ gilt. Aus der Bedingung

$$\sum_\nu f_\nu e^{2\pi i \underline{r}^* \cdot \underline{r}} = 0 \quad (4.9.)$$

erhält man die Auswahlregeln für die Reflexe der jeweiligen Struktur.

Der reziproke Gittervektor $\underline{r}^*$ ist durch den Impulsübertrag $\underline{q}$ gegeben:

$$\underline{r}^* = \frac{\underline{q}}{2 \pi} \quad (4.10.)$$

Mit der Impulserhaltung (Abb.4.2.)

$$\Delta \underline{k} = \underline{k}_s - \underline{k}_i \quad (4.11.)$$

erhält man die sogenannte Vektorform der Bragg-Gleichung

$$\Delta \underline{k} = \underline{q} \quad (4.12.)$$

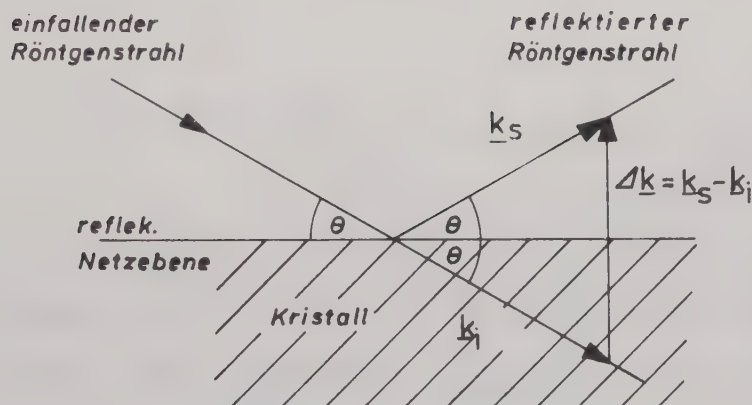


Abb.4.2.: Impulserhaltung bei der elastischen Röntgenstreuung

Damit ergibt sich eine anschauliche geometrische Interpretation der Bragg-Gleichung, die sogenannte Ewald'sche Lagekugel in Abbildung 4.3. Man zeichnet eine Kugel mit dem Radius $2\pi/\lambda$ in deren Mittelpunkt der Kristall liegt und trägt in dieser Kugel die Vektoren $\underline{k}_i$ und $\underline{k}_s$ mit dem Betrag $2\pi/\lambda$ im Ursprung ein. $\underline{k}_i$ und $\underline{k}_s$ sind die Wellenvektoren von einfallender und gestreuter Strahlung. Da es sich hier um elastische Streuung handelt, sind die Beträge dieser beiden Vektoren gleich. Den

Ursprung des reziproken Gitters legt man in den Schnittpunkt von $\underline{k}_i$ und der Lagekugel. Reflexion tritt immer dann auf, wenn der Vektor $\underline{k}_s$ auf einen reziproken Gittervektor zeigt, d.h. wenn $\Delta \underline{k} = \underline{q}$ ist. Dreht man den Kristall in Abb. 4.3. um die c -Achse, so dreht sich das reziproke Gitter um eine dazu parallele Achse durch den Ursprung des reziproken Gitters. Sobald ein reziproker Gitterpunkt durch die Lagekugel wandert, tritt Reflexion auf. Die Ewaldkugel ist somit der geometrische Ort der Gleichung $\Delta \underline{k} = \underline{q}$.

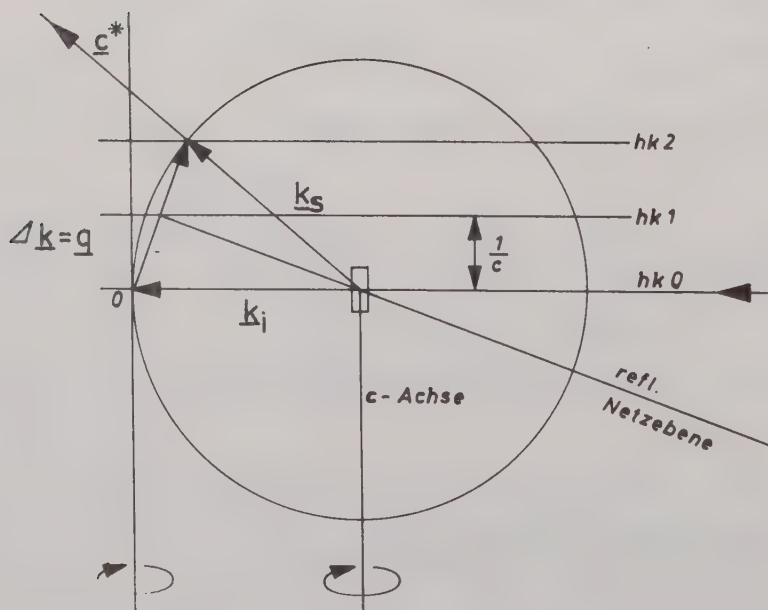


Abb.4.3.: Ewald'sche Lagekugel im reziproken Gitter

Mit dem Austausch von $\underline{r}^*$ durch den Impulsübertrag $\underline{q}$ (Gl. 4.10.) und dem effektiven Atomformfaktor f_{eff}^{ν} ,

$$f_{\text{eff}}^{\nu} = f_{\nu} e^{-B_{\nu} \left\{ \frac{\sin \theta}{\lambda} \right\}^2} \quad (4.13.)$$

läßt sich die Strukturamplitude in folgender Form schreiben:

$$F(hkl) = \sum_{\nu} f_{\text{eff}}^{\nu} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (4.14.)$$

Die Atomformfaktoren lassen sich für eine vorgegebene Ladungsverteilung für freie Atome oder Ionen durch das Integral

$$f_{\nu} = \int d\tau \varphi(\underline{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (4.15.)$$

berechnen. Die Integration wird dabei über das Volumen des Atoms ausgeführt. Die Werte von f_{ν} als Funktion des Impulsübertrags $\sin\theta/\lambda$ sind tabelliert /49/. Damit sind alle Größen bekannt um ein Röntgenbeugungsspektrum gemäß Gleichung (4.2.) bei bekannter Struktur, d.h. bei Kenntnis von Gitterkonstanten und Atomlagen, zu berechnen. Diese so berechneten Spektren der Seltenerdhexafluoride wurden mit dem Fortran-Programm "Miller" auf der Univac-Rechenanlage des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt erstellt.

Um eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Pulverspektren zu erzielen, können verschiedene Parameter variiert werden. Die Gitterkonstante läßt sich bereits aus der Lage der Reflexe bestimmen. Die Lage der Atome in der Einheitszelle beeinflußt die Intensität der Reflexe. Ein großes Problem ist eine von der Strukturanalyse

unabhängige Bestimmung der Debye-Waller Faktoren B_D (Gl. 4.8.). Zur Bestimmung der Schwingungsamplituden u_s ist man auf Näherungen angewiesen, etwa auf das Abschätzen der Debye-Temperatur aus den elastischen Konstanten. Außerdem reicht in vielen Fällen die Annahme isotroper Debye-Waller Faktoren nicht aus. So müssen diese Parameter aus einer Anpassung der gerechneten Spektren an die experimentellen Ergebnisse gewonnen werden. Auch die atomaren Formfaktoren f_D gehören zu den möglichen Anpaßparametern, da im Festkörper je nach Bindungsart Abweichungen von der sphärischen Ladungsverteilung der Atome oder Ionen auftreten können.

Eine Anpassung, die die Abweichung der gerechneten Spektren von den experimentellen Ergebnissen bezüglich der diskutierten Parameter minimiert, muß vorsichtig interpretiert werden. Die Variationen der einzelnen Parameter sind nicht unabhängig voneinander. Obwohl diese Methoden, meist wird das Verfahren nach Rietveld /50/ benutzt, sehr hilfreich bei der Strukturbestimmung sind, können sie auch physikalisch fragwürdige Parameter liefern. Als Beispiel sei hier eine negative mittlere Schwingungsamplitude des F-Ions in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ angeführt /51/. Hier ist eine Interpretation mit dem Debye-Modell unzureichend, da die in der Nähe eines Phasenübergangs großen anharmonischen Anteile der Gitterschwingungen in diesem Modell nicht enthalten sind.

Die Anpassung der genannten Parameter ist im Fall der Röntgenbeugung nichts anderes als die Simulation der im Festkörper vorliegenden Ladungsverteilung $\rho(\underline{r})$. Setzt man nämlich statt der Atomformfaktoren die tatsächliche Ladungsverteilung ein, so erhält man für die experimentell ermittelten Strukturamplituden

$$F^{\text{exp}}(\text{hkl}) = \int d\tau \rho(\underline{r}) e^{i\mathbf{g}\cdot\underline{r}} \quad (4.16.)$$

wobei über das Volumen der Einheitszelle integriert wird. Die Strukturamplitude ist also nichts anderes als die Fouriertransformierte der Ladungsverteilung $\rho(\underline{r})$ der Elektronen im Festkörper. Eine Bestimmung der Ladungsdichte $\rho(\underline{r})$ aus den Strukturamplituden ist jedoch nicht direkt möglich, da experimentell nur die Quadrate der Strukturamplituden $|F^{\text{exp}}(\text{hkl})|^2$ aus der Streuintensität bestimmt werden können. Die Information über die Phase der Strukturamplitude geht verloren und es sind für den reziproken Raum von den 32 Punktgruppen nur die 11 zentrosymmetrischen Gruppen, die sogenannten Laue-Gruppen, verfügbar. Zusätzliche Symmetrieelemente wie Zentrierung, Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen führen zu Auslöschungen bestimmter Reflexe und machen so eine Unterscheidung bezüglich dieser Symmetrieelemente möglich. Es sind jedoch prinzipiell nicht alle der 230 Raumgruppen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zu unterscheiden.

Für die Lösung des Phasenproblems sind im Laufe der Zeit verschiedene Methoden entwickelt worden. Neben der erwähnten Anpassung gibt es die Patterson-Methode, mit deren Hilfe man zumindest die Lage der schweren Atome direkt aus den beobachteten $|F^{\text{exp}}(\text{hkl})|^2$ - Werten bestimmen kann. Direkte Methoden, die mit statistischen Verfahren arbeiten und die experimentelle Phasenbestimmung aus der anomalen Dispersion in der Nähe der Absorptionskante für Röntgenstrahlung, führen ebenfalls zu einer Lösung des Phasenproblems.

Die vorausgegangenen Überlegungen lassen sich direkt auf die Strukturanalyse mit Neutronen übertragen, wenn man die unterschiedliche Art der Wechselwirkung von Röntgenphotonen und Neutronen mit den Gitter-

bausteinen berücksichtigt. Im Fall der Neutronenstreuung liegt eine kurzreichweitige Neutron-Kern Wechselwirkung vor. Da die Reichweite dieses Potentials klein gegenüber den Netzebenenabständen ist, kann man die Ladungsdichte im Fall der Neutronenstreuung durch

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{\nu} b_{\nu} \delta(\underline{r} - \underline{r}_0) \quad (4.17.)$$

ersetzen. Dabei ist $\underline{r}_0$ der Ort des Kerns und die Streulänge b gibt die Stärke der Wechselwirkung an. Die Streulänge b_{ν} ersetzt im Fall der Neutronenstreuung die Atomformfaktoren f_{ν} , so daß analog zu Gleichung (4.14.)

$$F(hkl) = \sum_{\nu} b_{\text{eff}}^{\nu} e^{2\pi i g \underline{r}} \quad (4.18.)$$

gilt. Die temperaturabhängigen Streulängen b_{eff}^{ν} enthalten wiederum den Debye-Waller Faktor:

$$b_{\text{eff}}^{\nu} = b_{\nu} e^{-B_{\nu} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \quad (4.19.)$$

Die Streulängen b_{ν} sind ebenfalls tabelliert /49/. Während die atomaren Formfaktoren f_{ν} mit der Anzahl der Elektronen eines Atoms oder Ions steigen, sind die Streulängen b_{ν} weitgehend unabhängig von der Ordnungszahl. Sie variieren vielmehr von Kern zu Kern, können sowohl negativ als auch positiv sein und sind sogar für Isotope unterschiedlich. Darüber hinaus wechselwirken Neutronen mit magnetischen Momenten, was bei magnetischen Festkörpern einen zusätzlichen Beitrag zur Streuung liefert und Aussagen über die magnetische Struktur eines Kristalls erlaubt.

4.1.2. Experimentelle Methoden

- Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wird zur Struktur- und Phasenanalyse der im System AF-BF-HoF₃ gezüchteten Verbindungen eingesetzt. Aus den poly- oder einkristallinen Zuchtkörpern werden durch Mahlen in einer Keramik-Reibschale Pulver mit einer Korngröße von weniger als 50 µm hergestellt. Bei polykristallinen Zuchtkörpern muß darauf geachtet werden, daß die Kristallite für eine Pulverprobe vom gleichen Ort des Zuchtkörpers stammen. Proben von unterschiedlichen Orten geben dann Aufschluß über eventuelle Änderungen der Phasenzusammensetzung während des Wachstums. Die Pulver sind hygroskopisch und werden daher unmittelbar nach dem Mahlen in einen Zweikomponentenkleber eingebettet. Diese Masse wird in einen Aluminium-Probenträger gefüllt und ausgehärtet. Der Probenträger besteht aus einem 50x50 mm großen und 0.5 mm dicken Blech, in dessen Mitte sich eine Öffnung von 20 mm Durchmesser zur Aufnahme der Probe befindet.

Für die Messung der Pulverspektren steht ein Röntgendiffraktometer vom Typ D 500 der Firma Siemens zur Verfügung. Der Strahlengang des Diffraktometers beim $2\theta/\theta$ -Betrieb ist in Abbildung 4.4. dargestellt. Die vom Strichbrennfleck der Röntgenröhre ausgehende Strahlung wird an der Probe gebeugt und vom Detektor registriert. Die Probe wird mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gedreht, während der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit um die Probe bewegt wird. Auf diese Weise ist der Beugungswinkel 2θ stets gleich dem doppelten Glanzwinkel. Dies ist bei ausgedehnten Proben wichtig, da sich sonst das Verhältnis

von bestrahlter zu detektierter Probenoberfläche sowie die Abbildungsgeometrie mit dem Streuwinkel ändert.

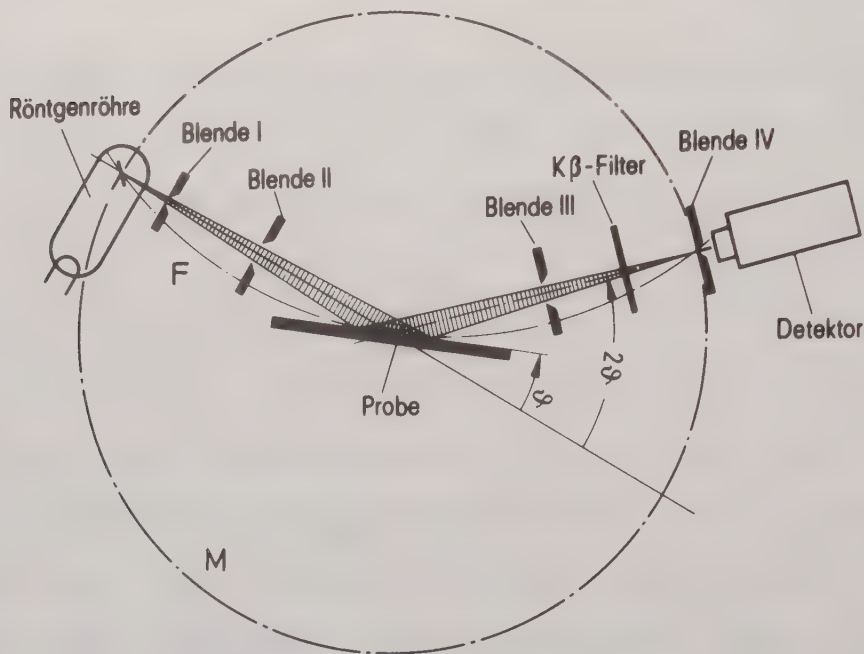


Abb.4.4.: Strahlengang des Röntgenpulverdiffraktometers

Die Fokussierung erfolgt nach Bragg-Brentano, d.h. Brennfleck, Probe und Detektorblende liegen auf dem Fokussierkreis F; außerdem liegen Brennfleck und Detektorblende auf dem Meßkreis M. Um die gebeugte Strahlung auf den Meßkreis zu fokussieren müßte streng genommen die gesamte wirksame Oberfläche der Probe auf dem Fokussierkreis liegen. In der Praxis begnügt man sich damit, die Probe tangential an den Fokussierkreis zu legen. Dies führt ebenso wie die Dicke der Probe und eine mögliche Verschiebung der Probe senkrecht zur Tangente am Fokussierkreis

zu Abbildungsfehlern, die die Linienlage und die Halbwertsbreite der Reflexe beeinflussen. Die Größe dieser Abbildungsfehler ist abhängig vom Streuwinkel 2θ . Für eine genaue Bestimmung der Gitterkonstanten wird deshalb die aus den einzelnen Reflexen bestimmte Gitterkonstante gegen eine Korrekturfunktion /52/

$$f = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right\} \quad (4.20.)$$

aufgetragen, die die Winkelabhängigkeit der Abbildungsfehler berücksichtigt. Bei dieser Auftragung erhält man eine Gerade, deren Extrapolation auf $2\theta = 90^\circ$ frei von Abbildungsfehlern ist.

Der Röntgenstrahl durchläuft die Aperturblenden Bl I, II, III. Blende I bestimmt den Divergenzwinkel der einfallenden Strahlung, die Blenden II und III dienen zur Unterdrückung von Streustrahlung. Für die Messungen wird ein Aperturwinkel von 1° gewählt. Die Detektorblende bestimmt die Winkelauflösung des Diffraktometers, sie liegt mit 0.15° etwa in der Größe der minimalen apparaturbedingten Halbwertsbreite der Reflexe. Durch Verzicht auf maximale Auflösung bei einer Detektorblende von 0.018° wird eine größere Streuintensität erreicht. Zwischen dem Detektorspalt und der Aperturblende III befindet sich ein Sollerspalt mit einem Öffnungswinkel von 2° zur Begrenzung der Vertikaldivergenz und ein Filter zur Unterdrückung der $K\beta$ -Strahlung.

Als Strahlungsquelle dient eine Feinfokusröntgenröhre Typ FK60-04 mit Kupfer-Anode. Die Röntgenröhre wird mit einem Netzgerät Typ Kristalloflex 810 (Siemens) betrieben. Die Spektren werden bei 35kV Anodenspannung und 35mA Anodenstrom aufgenommen. Detektor ist ein NaJ:TI - Szintillationszähler (Siemens). Der im Detektorgehäuse integrierte Vor-

verstärker liefert Pulse deren Höhe proportional zur Energie der einfallenden Röntgenstrahlung ist. Nach einer weiteren linearen Verstärkerstufe wird mit einem Diskriminator die Impulshöhenverteilung der verwendeten Kupferstrahlung herausgefiltert. Dadurch wird das Grundrauschen des Photomultipliers und eventuell auftretende Fluoreszenzstrahlung unterdrückt. Nach der Diskriminatorstufe durchlaufen die Signale einen Pulsformer, der normierte Rechtecksignale für einen Zähler liefert. Die Zahl der Pulse ist ein direktes Maß für die Intensität der an der Probe gebeugten Röntgenstrahlung. Die Meßwerte werden von einem Rechner übernommen oder über ein Ratemeter analog ausgegeben. Die Ansteuerung des Diffraktometers erfolgt dann entsprechend rechnergestützt oder manuell.

- Neutronenpulverdiffraktometrie

Experimentiertechnik und Aufbau von Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometern sind weitgehend gleich, so daß hier auf eine Beschreibung der verwendeten Apparatur verzichtet wird. Die Neutronenpulvermessungen wurden am Pulverdiffraktometer mit Multidetektor (PDM) des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin aufgenommen. Der individuelle Diffraktometeraufbau ist bei Axmann /53/, die Detektoreinheit bei Lecuyer /54/ beschrieben. Die Wellenlänge der verwendeten Neutronenstrahlung beträgt 239.2 pm. Die $\lambda/2$ -Kontamination ist etwa 1-2 %.

Die Pulverproben befinden sich bei den Neutronstreuexperimenten in verschlossenen Vanadium-Zylindern, die zur Messung in einen He-Refrigerator-Kryostaten (Air Products) eingebaut werden. Der verfügbare Temperaturbereich erstreckt sich von etwa 50 K bis 300 K. Die Genauig-

keit der Temperaturmessung beträgt ± 0.1 K.

- Energiedispersive Röntgenanalyse

Mit Energiedispersiver Röntgenanalyse oder Electron Probe Micro Analysis (EPMA) bezeichnet man den Nachweis von elektronenstrahlinduzierter Röntgenfluoreszenz in einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Ein Rasterelektronenmikroskop, hier ein Leitz AMR 1200, liefert einen Elektronenstrahl hoher Ortsauflösung (ca. 10nm), der die charakteristische Röntgenstrahlung der Probe anregt. Energie und Intensität der Röntgenfluoreszenz wird mit einem Si(Li)-Detektor gemessen und mit Hilfe eines Vielkanalanalysators dargestellt. Damit läßt sich die lokale chemische Zusammensetzung der Probe bestimmen.

- Dichtemessung

Die Kenntnis der Dichte eines Festkörpers ermöglicht eine einfache Überprüfung der Strukturbestimmung. Aus den Gitterparametern und aus Anzahl und Art der Atome in der Einheitszelle berechnet man die sogenannte Röntgendichte ρ_x . Bei richtiger Wahl der Strukturdaten sollten Röntgendichte und experimentell bestimmte Dichte ρ_p übereinstimmen. Die gemessene Dichte ρ_p ist meist kleiner als die Röntgendichte, da die Fehlstellenkonzentration des Kristalls hier nicht berücksichtigt wird. Bei polykristallinen Proben erhält man aufgrund des vorhandenen Porenvolumens eine entsprechend geringere Dichte. Die Dichten polykristalliner Proben können daher im allgemeinen nicht zur Überprüfung einer Strukturbestimmung herangezogen werden.

Die Dichte der Proben wird mit der Auftriebsmethode /55/ bestimmt. Bezeichnet man mit A das Gewicht der Probe in Luft, mit W das Gewicht der Probe in einer Flüssigkeit der Dichte ρ_l und mit ρ_L die Dichte der Luft, so ergibt sich für die Dichte der Probe:

$$\rho_p = \frac{A}{A - W} (\rho_l - \rho_L) + \rho_L \quad (4.21.)$$

Als Auftriebsflüssigkeit für die Seltenerdfluoride wird CCl_4 mit einer Dichte von 1.593 g/cm^3 bei 20°C verwendet. Die Dichten der Flüssigkeit und der Luft sind auf etwa 0.1% bekannt. Will man diese Genauigkeit auch für die Dichte der Probe erhalten muß man ihr Gewicht auf etwa 0.01% genau bestimmen. Die verwendete Waage hat eine Auflösung von $10 \mu\text{g}$, daher wird die Genauigkeit der Dichtemessung für Proben mit einem Gewicht von mehr als 100 mg unabhängig von der Gewichtsbestimmung.

4.1.3. Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden zuerst die Ergebnisse der Struktur- und Phasenanalyse der untersuchten Substanzen im System AF-BF-HoF₃ dargestellt. Die Substanzen werden analog zu Tabelle 2.4. in drei Gruppen eingeteilt: in Systeme ohne Bildung von A₂BHoF₆-Verbindungen und in A₂BHoF₆-Verbindungen mit und ohne kubischer Elpasolithstruktur. Anschließend werden die Ergebnisse der Neutronenpulvermessungen an Rb₂NaHoF₆ vorgestellt.

4.1.3.1. Systeme ohne A₂BHoF₆-Bildung



In diesem System kann als einzige Phase NaHoF₄ eindeutig nachgewiesen werden. Abbildung 4.5. zeigt das Röntgenpulverspektrum der hergestellten Probe. Die Strukturdaten von NaHoF₄ und, zum Vergleich, von LiHoF₄ sind in Tabelle 4.1. zusammengestellt. Die Daten sind, soweit nichts anderes angegeben ist, der ASTM-Kartei entnommen (ASTM: American Society for Testing and Materials).

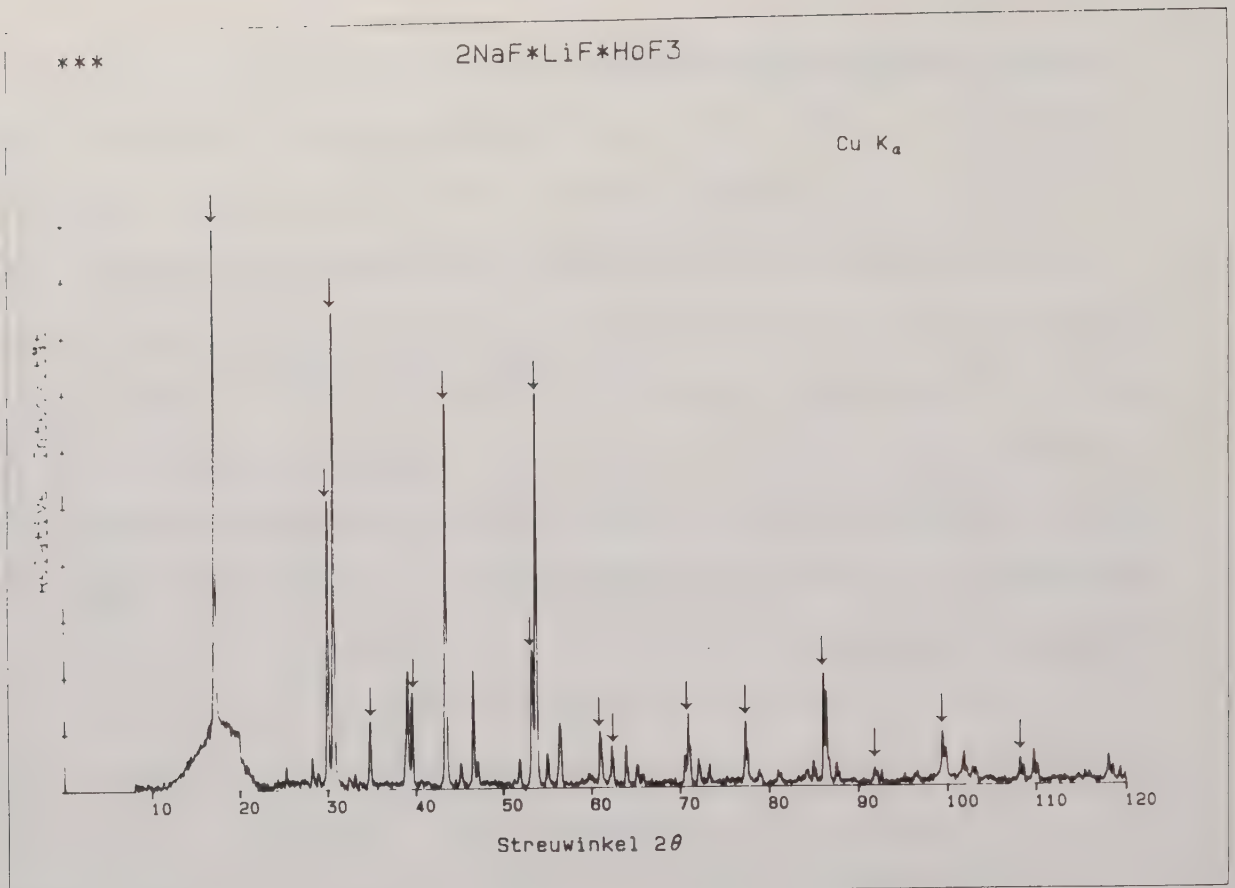


Abb.4.5.: Röntgenpulverspektrum von
 $2\text{NaF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$;
↓ NaHoF_4 -Beugungslinien

Tabelle 4.1.: Strukturdaten von NaHoF_4 und LiHoF_4 nach der ASTM-Kartei

	NaHoF_4	LiHoF_4
ASTM-Nr	18-1253	27-1243
Kristallsystem	Hexagonal	Tetragonal
Raumgruppe	?	$I4_1/a$
Gitterkonstanten in pm	a = 599.1 c = 353.6	a = 516 c = 1075
Formeleinheiten pro Elementarzelle		4
Röntgendichte in g/cm^3		5.74

- $2\text{KF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$ und $2\text{KF} \cdot \text{RbF} \cdot \text{HoF}_3$

Bei beiden Systemen kann nur $\beta\text{-K}_3\text{HoF}_6$ eindeutig nachgewiesen werden. Abbildungen 4.6. (a) und (b) zeigen die Röntgenspektren dieser beiden Substanzen. Tabelle 4.2. faßt die $\beta\text{-K}_3\text{HoF}_6$ -Strukturdaten aus der ASTM-Kartei zusammen. Für eine Probe aus dem Schmelzregulus von $2\text{KF} \cdot \text{RbF} \cdot \text{HoF}_3$ ergibt sich eine Dichte ρ_p von 3.73 g/cm^3 , die gut mit der Röntgendichte $\rho_x = 3.72 \text{ g/cm}^3$ von $\beta\text{-K}_3\text{HoF}_6$ übereinstimmt. Damit sind weitere Phasen in merklicher Konzentration nicht zu vermuten. Das hier fehlende RbF bildet eine andere Phase, die an der Wachstumsfront nicht

eingebaut wird und erst am Ende der Züchtung auskristallisiert. In diesem Teil wird mit der Mikrosonde eine Phase mit hohem RbF-Anteil gefunden, deren Struktur nicht identifiziert ist.

Tabelle 4.2.: Strukturdaten von γ -K₃HoF₆
nach der ASTM-Kartei

ASTM-Nr	26-1314
Kristallsystem	Orthorhombisch
Gitterkonstanten in pm	a = 734.6 b = 1087 c = 663
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Röntgendichte in g/cm ³	3.72
Pyknometrische Dichte in g/cm ³	3.67 3.73*
Schmelzpunkt in °C	960 ± 5

*: diese Arbeit

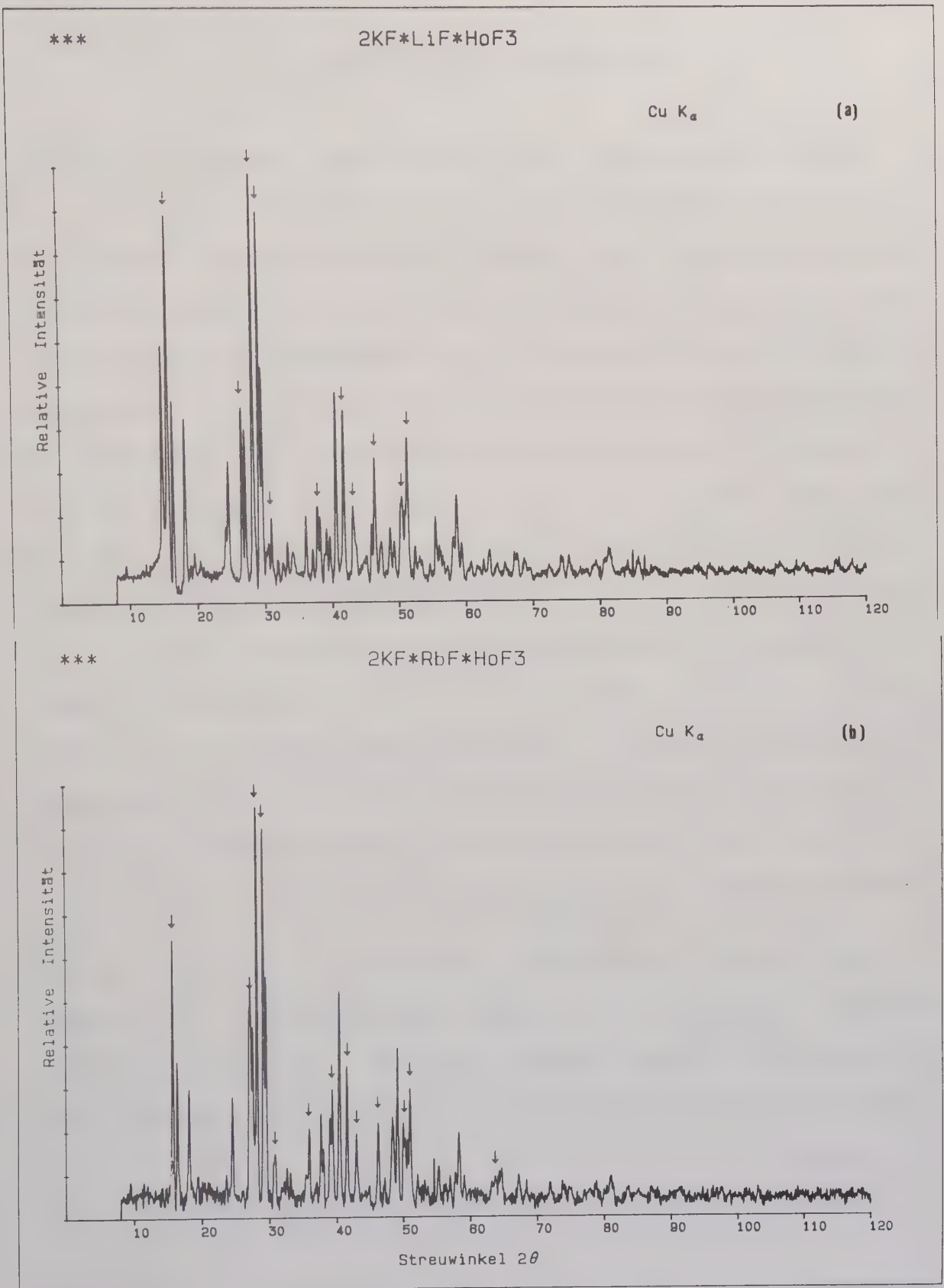


Abb.4.6.: Röntgenpulverspektren von
 2KF*LiF*HoF₃ (a) und 2KF*RbF*HoF₃ (b).
 ↓ γ-K₃HoF₆ -Beugungslinien

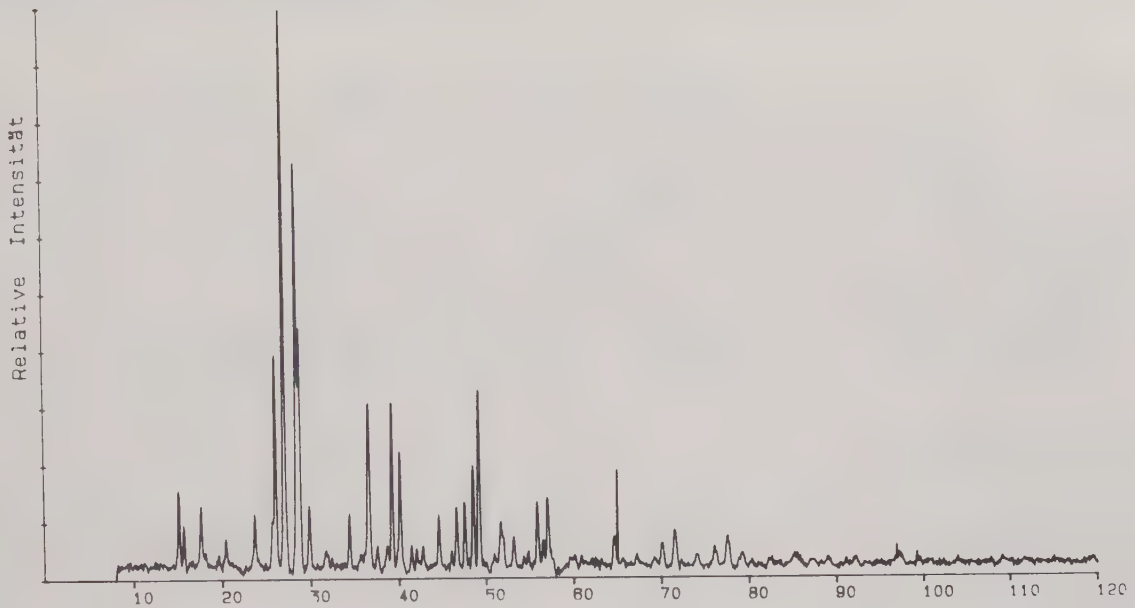
- $2\text{RbF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$ und $2\text{CsF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$

Beide Proben zeigen ein linienreiches Röntgenpulverspektrum (Abbildung 4.7. (a) und (b)), das zunächst schwierig zu indizieren ist. Die Annahme von jeweils zwei Phasen der Zusammensetzung Rb_3HoF_6 und RbHo_2F_7 bzw. Cs_3HoF_6 und CsHo_2F_7 liefert jedoch eine annehmbare Übereinstimmung zwischen den gerechneten und den gemessenen Pulverspektren. Die Rubidium- und Cäsium-Verbindungen des Holmiums werden für die Rechnungen als isomorph zu den bekannten Erbium-Verbindungen /26/ angenommen. Im Falle der Rubidium-Verbindungen liegen auch Angaben für die entsprechenden Gadolinium- und Ytterbium-Systeme /56,57/ vor. Für die Holmium-Verbindungen sind die hier vorgeschlagenen Strukturen bisher nicht bekannt. Die Strukturdaten der Holmium-Verbindungen sind in Tabelle 4.3. angegeben, Abbildung 4.9. zeigt das gerechnete Röntgenpulverspektrum von Rb_3HoF_6 . Da die Zuchtkörper polykristallin sind, kann die gemessene Dichte nur als untere Grenze für die Dichte betrachtet werden. Legt man die gemessenen Dichten zu Grunde, ergibt sich für die Proben ein Anteil von 96% Rb_3HoF_6 bzw. 61% Cs_3HoF_6 .

Bei keinem der untersuchten Li-Systeme kann man hier mit der Röntgenstrukturanalyse eine Li-Verbindung nachweisen. Die Röntgenstreuung ist für leichte Elemente wegen der Zunahme des Streuquerschnitts mit der Elektronenzahl, somit auch für Li-F-Verbindungen, nicht gut geeignet.

$2\text{RbF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$

Cu K_α



$2\text{CsF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$

Cu K_α

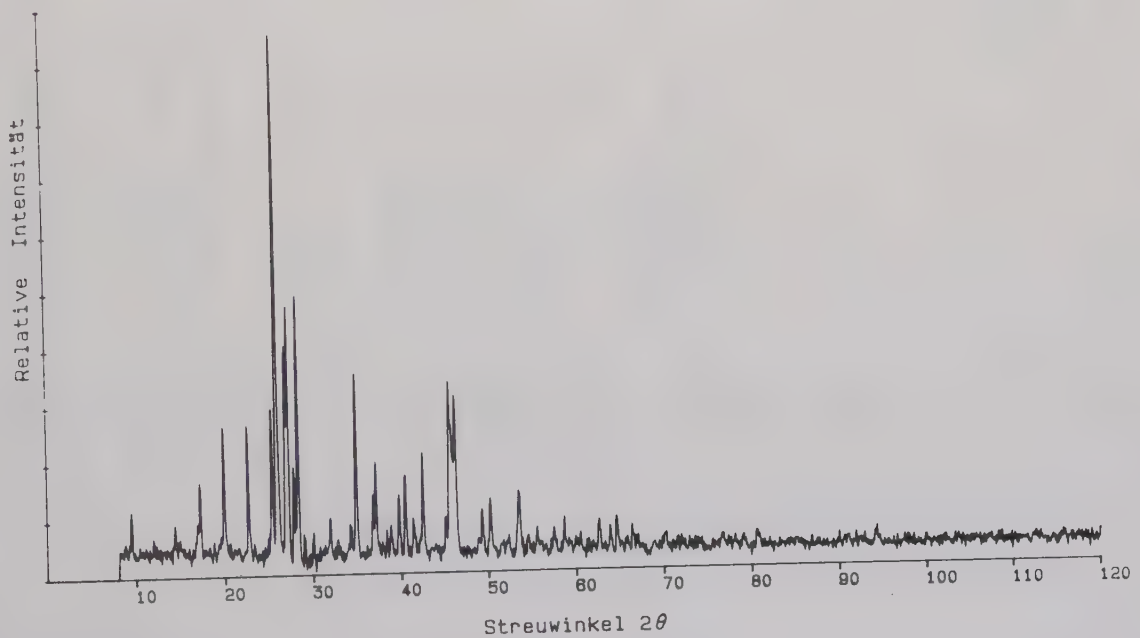


Abb.4.7.: Röntgenpulverspektren von $2\text{RbF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$ und $2\text{CsF} \cdot \text{LiF} \cdot \text{HoF}_3$

Tabelle 4.3.: Strukturdaten von Rb_3HoF_6 und Cs_3HoF_6 sowie RbHo_2F_7 und CsHo_2F_7

		Rb ₃ HoF ₆	Cs ₃ HoF ₆	RbHo ₂ F ₇	CsHo ₂ F ₇	
Kristallsystem		Tetragonal		Hexagonal		
Raumgruppe		I4 ₁ /amd		?		
Gitterkonstanten in pm	a	1332	1371.9	1557.6	1560.6	
	c	1832	1944	1196	1228.8	
Formeleinheiten pro Elementarzelle		16		16		
Röntgendichte ρ _x in g/cm ³		4.38	4.91	5.80	4.06	
Pyknometrische Dichte ρ _p in g/cm ³		4.38	-	-	-	
Punktlagen (Wyckhoff) für Rb ₃ HoF ₆ bzw. Cs ₃ HoF ₆				x	y	z
8 Ho (I) auf 8c				0	0	0
8 Ho (II) auf 8d				0	0	0.5
4 Rb/Cs (I) auf 4a				0	0.75	0.125
4 Rb/Cs (II) auf 4b				0	0.25	0.625
8 Rb/Cs (III) auf 8e				0	0.25	0.125
16 Rb/Cs (IV) auf 16g				0.25	0.5	0.675
16 Rb/Cs (V) auf 16h				0	0	0.25
16 F (I) auf 16h				0	0	0.125
16 F (II) auf 16h				0	0	0.375
32 F (III) auf 32i				0.125	0.125	0
32 F (IV) auf 32i				0.125	0.125	0.25

4.1.3.2. A_2BHoF_6 -Verbindungen ohne Elpasolithstruktur



Man erhält in diesem System als stabile Phase γ - K_3HoF_6 , dessen Streudaten bereits in Tabelle 4.2. zusammengefaßt sind. Abbildung 4.8. zeigt das Röntgenpulverspektrum der Probe. Die zuletzt erstarrte Schmelze am oberen Ende des Zuchtkörpers enthält als Fremdphase β - KHo_2F_7 , dessen Strukturdaten in Tabelle 4.4. angegeben sind.

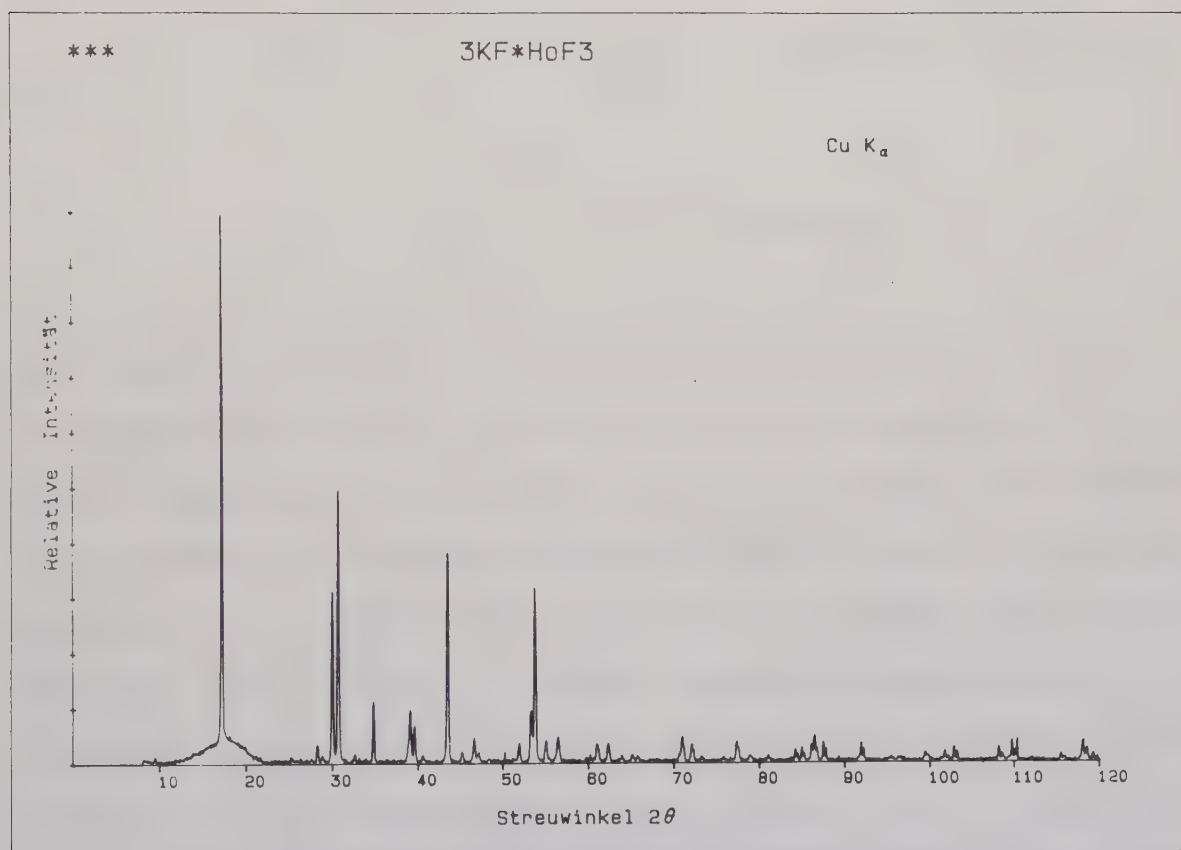


Abb.4.8.: Röntgenpulverspektrum von $3KF \cdot HoF_3$

Tabelle 4.4.: Strukturdaten von β -KHo₂F₇ nach der ASTM-Kartei

ASTM-Nr	30-936
Kristallsystem	Monoklin
Gitterkonstanten in pm	$a = 717.6$ $b = 403.1$ $c = 979.7$ $\beta = 90.4^\circ$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgendichte in g/cm ³	5.92

- 3RbF*HoF₃

Die stabile Phase dieses Systems ist die Verbindung Rb₃HoF₆, für die drei Hochtemperaturmodifikationen bekannt sind. Das Raumtemperaturspektrum kann jedoch nicht indiziert werden /25/. Eine neuere Arbeit /26/ über die isomorphe Erbium-Verbindung beschreibt zwei Modifikationen; die dort angegebene Tieftemperaturform wurde hier für die Holmiumverbindung angenommen. Aufgrund dieser, in Tabelle 4.3. angegebenen Strukturdaten, wurde das Röntgenpulverspektrum von Rb₃HoF₆ berechnet. Abbildung 4.9. zeigt die qualitative Übereinstimmung zwischen dem gemessenen (a) und dem berechneten (b) Spektrum. Die pyknometrische Dichte ρ_p und die Röntgendichte ρ_x sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch, so daß eine zweite Phase, insbesondere das im Pulverspektrum vom Rb₃HoF₆ nur schlecht zu unterscheidende RbHo₂F₇, ausgeschlossen werden kann.

Rb₃HoF₆

Cu K_α (a)

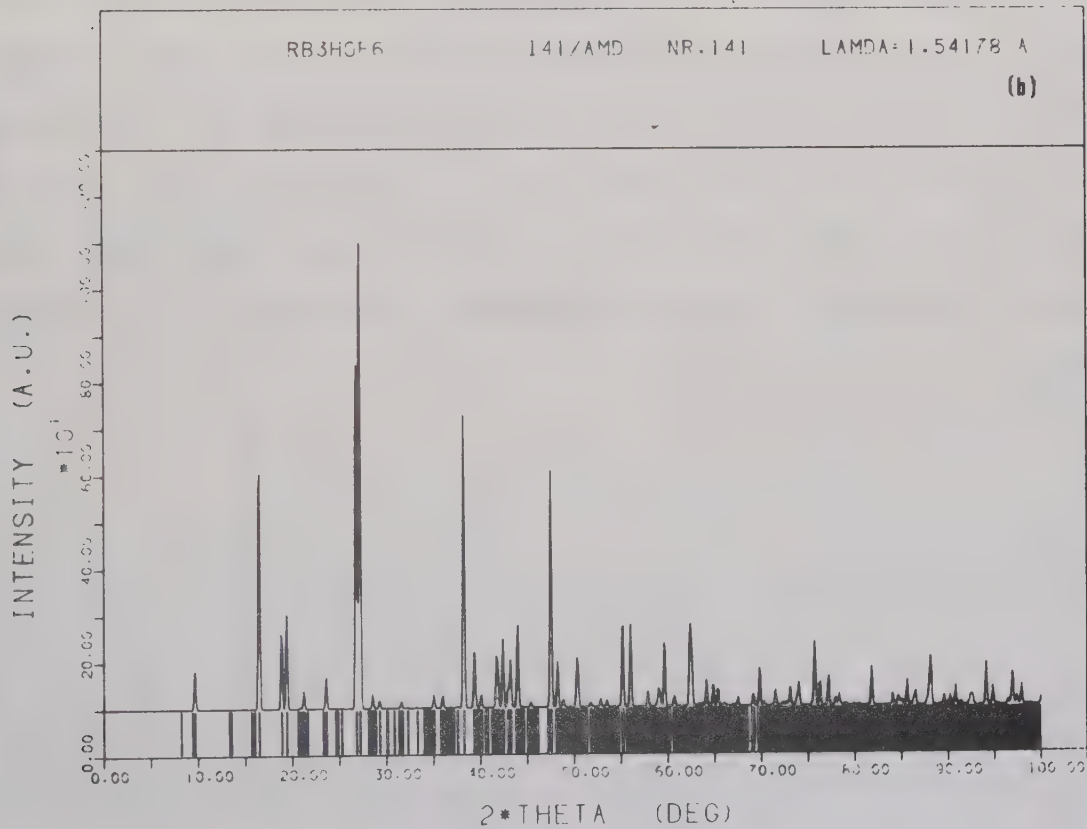
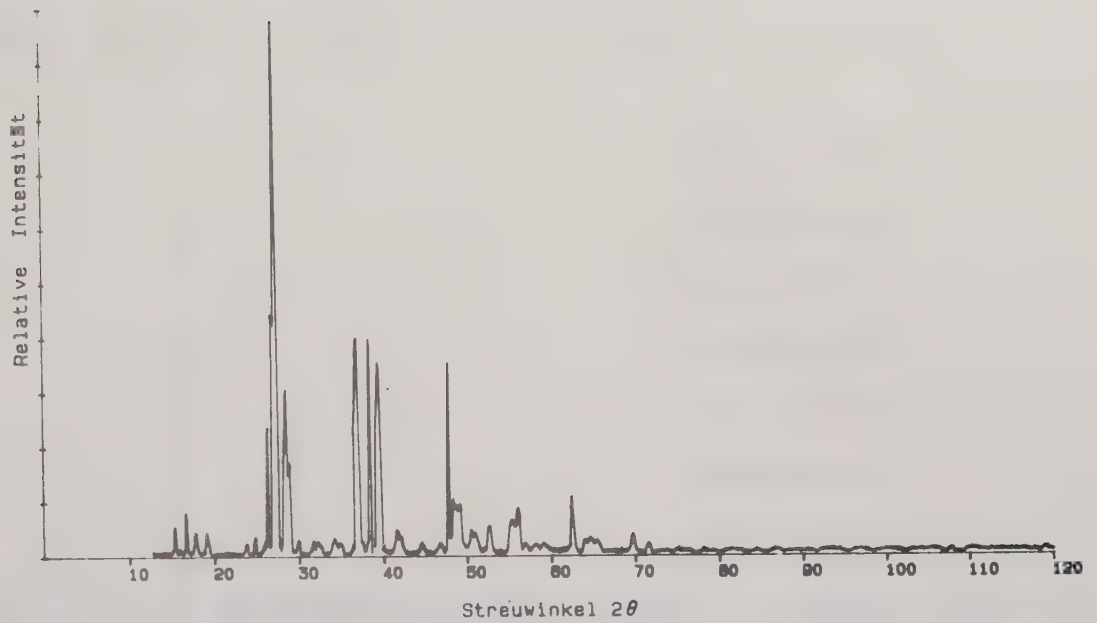


Abb.4.9.: Rontgenpulverspektrum von Rb₃HoF₆ (a) gemessen (b) berechnet

4.1.3.3. A_2BHoF_6 -Verbindungen mit Elpasolithstruktur

Die folgenden Systeme bilden Verbindungen mit kubischer Elpasolithstruktur:

- $2KF*NaF*HoF_3$
- $2RbF*KF*HoF_3$
- $2RbF*NaF*HoF_3$
- $2CsF*NaF*HoF_3$
- $2CsF*KF*HoF_3$
- $2CsF*RbF*HoF_3$
- $2RbF*CsF*HoF_3$.

Die Abbildungen 4.10. und 4.11. zeigen das gemessene (a) und berechnete (b) Röntgenpulverspektrum der untersuchten Elpasolithe an zwei Beispielen. Der Berechnung der Röntgenpulverspektren liegen die Strukturdaten aus Tabelle 4.5. zu Grunde. Einen Überblick über die ermittelten Gitterkonstanten und einen Vergleich mit Literaturwerten gibt die Tabelle 4.6. Alle Proben, bis auf die aus dem System $2KF*NaF*HoF_3$, sind frei von Fremdphasen. Im System $2KF*NaF*HoF_3$ findet man als Fremdphase $NaHoF_4$.

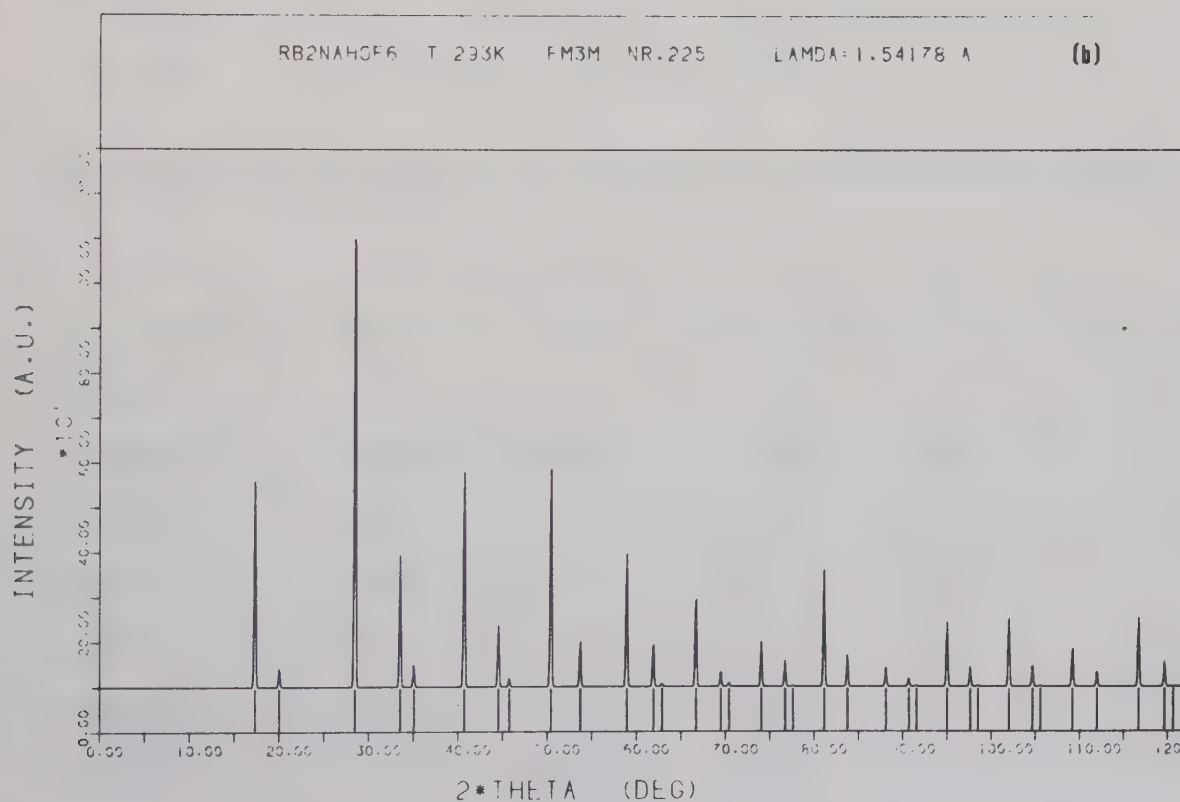
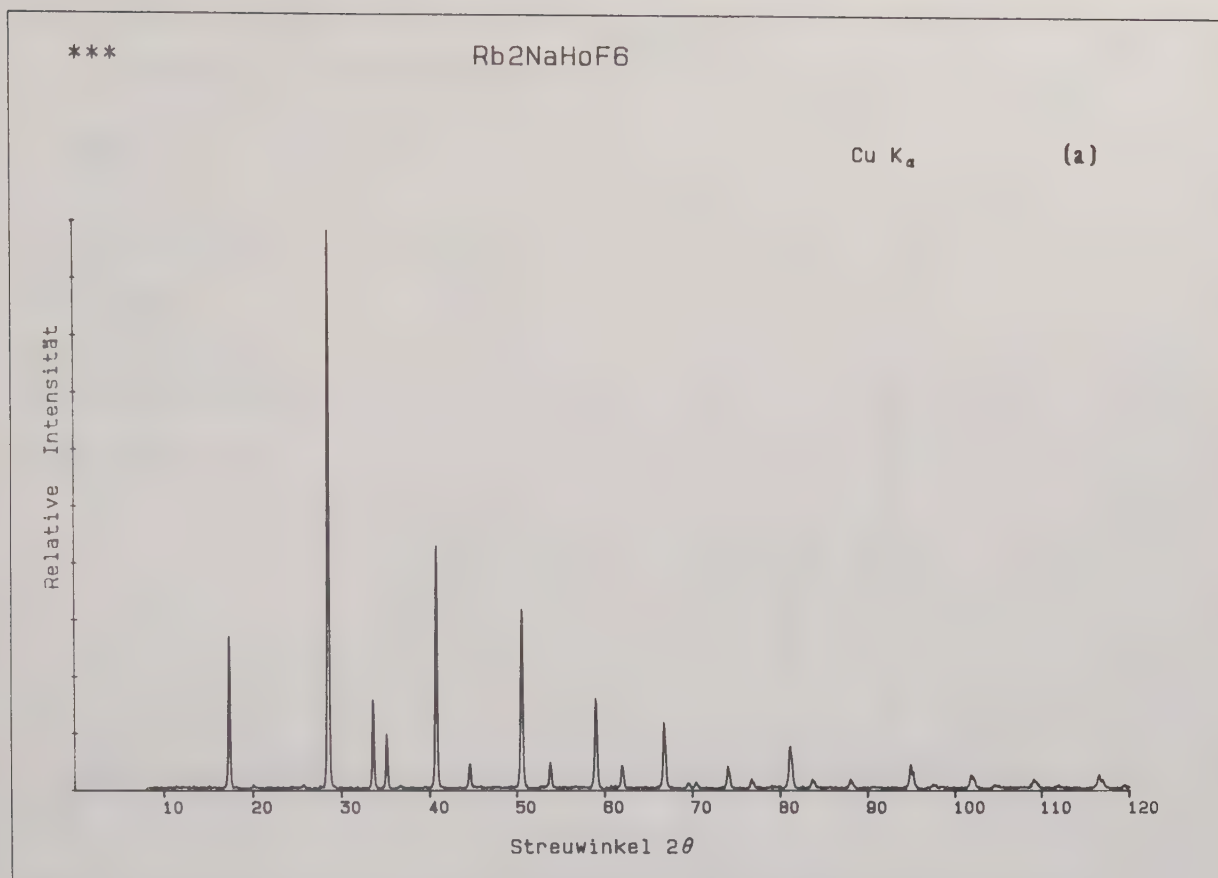


Abb 4.10.: Röntgenpulverspektrum von Rb₂NaHoF₆
(a) gemessen (b) berechnet

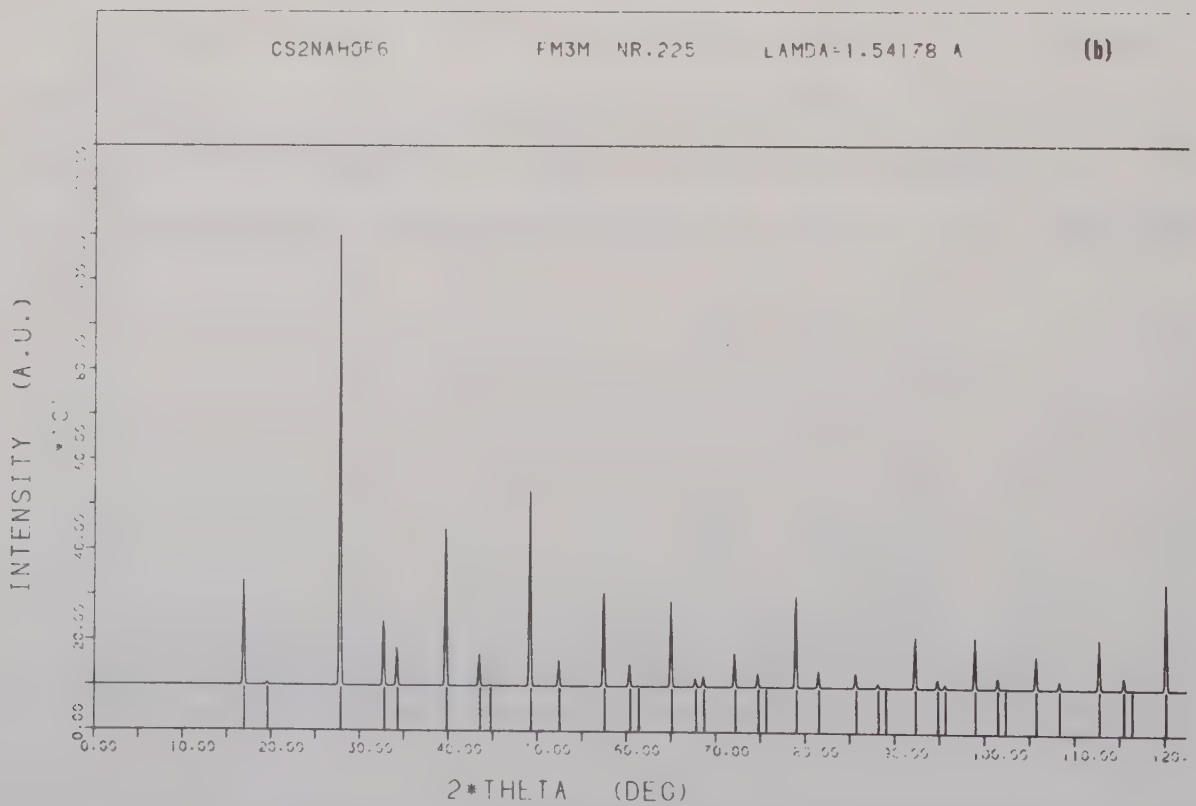
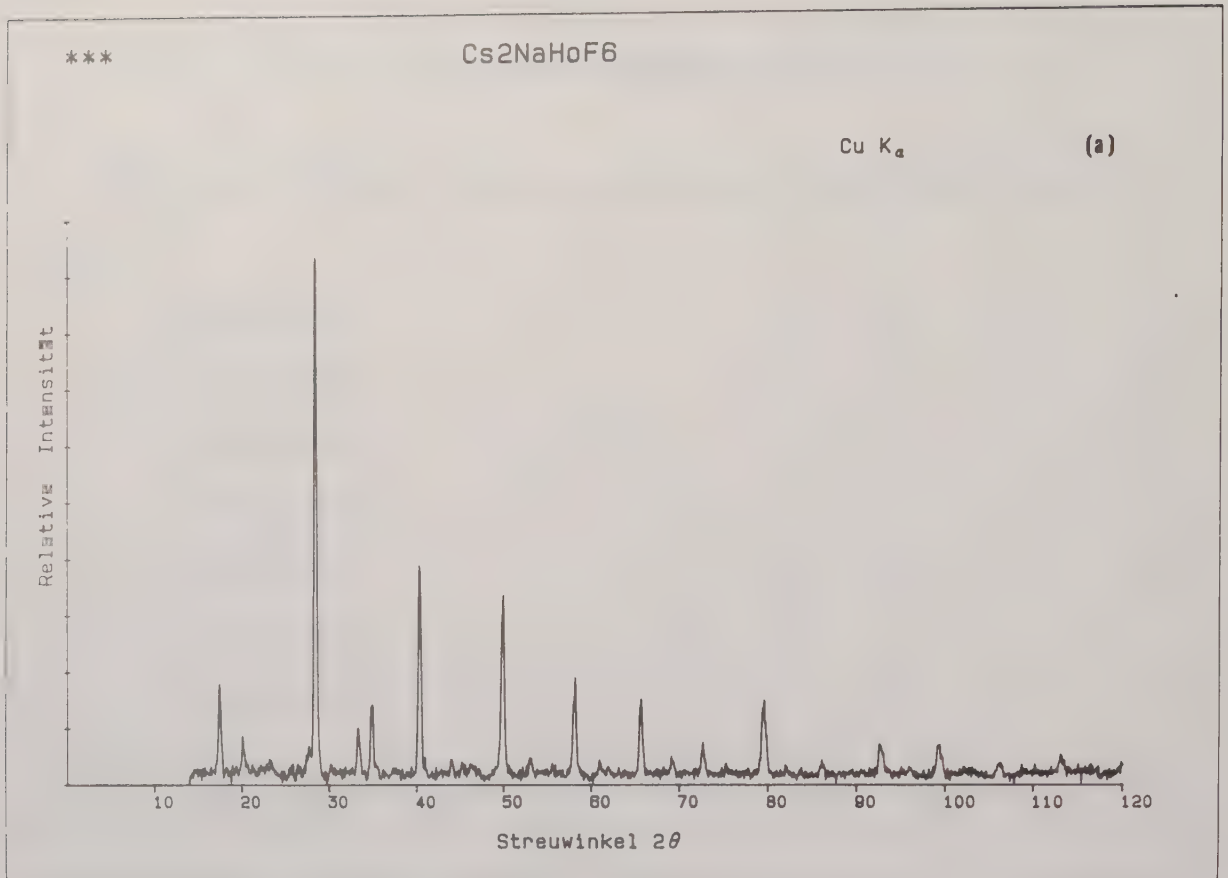


Abb 4.11.: Röntgenpulverspektrum von Cs₂NaHoF₆
(a) gemessen (b) berechnet

Tabelle 4.5.: Strukturdaten der kubischen Elpasolithe A_2BRF_6

Kristallsystem	kubisch				
Raumgruppe	Fm3m				
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4				
Atomlagen		x	y	z	
4 B auf 4a		0	0	0	
4 R auf 4b		0.5	0.5	0.5	
8 A auf 8c		0.25	0.25	0.25	
24 F auf 24e		0.25	0	0	

Tabelle 4.6.: Gitterkonstanten (in pm) sowie Röntgengichte ρ_x und pyknometrische Dichte ρ_p (in g/cm³) der kubischen Elpasolithe A_2BHoF_6

	a (x)	a (xx)	ρ_x	ρ_p
K_2NaHoF_6	872	--	3.81	-
Rb_2NaHoF_6	888.4	888.1	4.48	4.48
Cs_2NaHoF_6	906	907.3	5.07	4.96
Rb_2KHoF_6	925	--	4.10	4.10
Cs_2KHoF_6	943	946.6	4.62	4.58
$CsRbRbHoF_6$	946	--	4.57	4.57
Cs_2RbHoF_6	962	964.2	4.70	4.52

x: diese Arbeit, xx: nach /10/

Die Besetzung der A- und B-Plätze (siehe Abb.3.3.) läßt sich anhand der relativen Intensitäten des (111)- und des (200)-Reflexes abschätzen. Während zum (111)-Reflex nur Ionen auf A-Plätzen beitragen, bestimmen die Ionen auf den B-Plätzen die Intensität des (200)-Reflexes. Für das System $2\text{RbF} \cdot \text{CsF} \cdot \text{HoF}_3$ ergibt sich aus dem Vergleich von berechneten und experimentellen Intensitätsverhältnissen $I(111)/I(200)$ eine etwa gleiche Verteilung des Rb auf die A- und B-Plätze, während das Cs auf den restlichen A-Plätzen sitzt. Es handelt sich hier also um eine Elpasolithverbindung der ungefähren chemischen Zusammensetzung $(\text{CsRb})\text{RbHoF}_6$. Es existiert hier offensichtlich eine ausgedehnte Mischkristallphase $(\text{Cs}_{2-x}\text{Rb}_x)\text{RbHoF}_6$, die von $x=0$ zumindest bis $x=1$ reicht.

Die Struktur- und Phasenanalyse der Systeme $2\text{AF} \cdot \text{BF} \cdot \text{HoF}_3$ läßt sich daher folgendermaßen zusammenfassen (vgl. Abb.3.4.):

- es existieren keine Elpasolithverbindungen für $\text{B}=\text{Li}$
- es existiert keine kubische Elpasolithverbindung mit $r_{\text{B}} > r_{\text{A}}$
- alle anderen Systeme bilden die kubischen Elpasolithe A_2BHoF_6
- die Verbindungen Rb_3HoF_6 und $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ sind über einen großen Bereich, jedoch nicht vollständig mischbar

4.1.3.4. Die Tieftemperaturstruktur von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$

Sowohl optische als auch elastische Messungen lassen bei $T=170\text{ K}$ einen strukturellen Phasenübergang bei $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ erkennen. Die Bestimmung der Struktur dieser Tieftemperaturphase ist jedoch weder mit diesen Untersuchungen noch mit der Strukturanalyse alleine möglich. Ihringer /51,58/ erhält aufgrund von Röntgenpulverspektren bei 12 K und Kernresonanzmessungen sechs mögliche Raumgruppen für die Tieftemperaturphase von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$, aus einer Rietveld-Anpassung ergibt sich $I4/m$ für die Tieftemperatursymmetrie. In diesem Fall wird die kubische Hochtemperaturphase durch eine Drehung der Fluoroktaeder um eine der vierzähligen Achsen verzerrt. Die Veränderung der Fluorlagen ist mit der Röntgenstrukturanalyse jedoch wegen des geringen Streuquerschnitts des Fluors für Röntgenstrahlung nur schlecht zu beobachten. Die Neutronenpulverspektren von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von 170 K unterstützen aber das Ergebnis von Ihringer. Die Abbildungen 4.12. und 4.13. zeigen die Übereinstimmung zwischen gemessenen (a) und berechneten (b) Neutronenpulverspektren für beide Phasen. Andere in Frage kommende Tieftemperatursymmetrien ergeben in der Rechnung deutlich andere Intensitätsverhältnisse. Eine über dieses qualitative Ergebnis hinausgehende Rietveld-Analyse ist wegen der schlechten Winkelauflösung des zur Verfügung stehenden Diffraktometers fragwürdig.

BE63

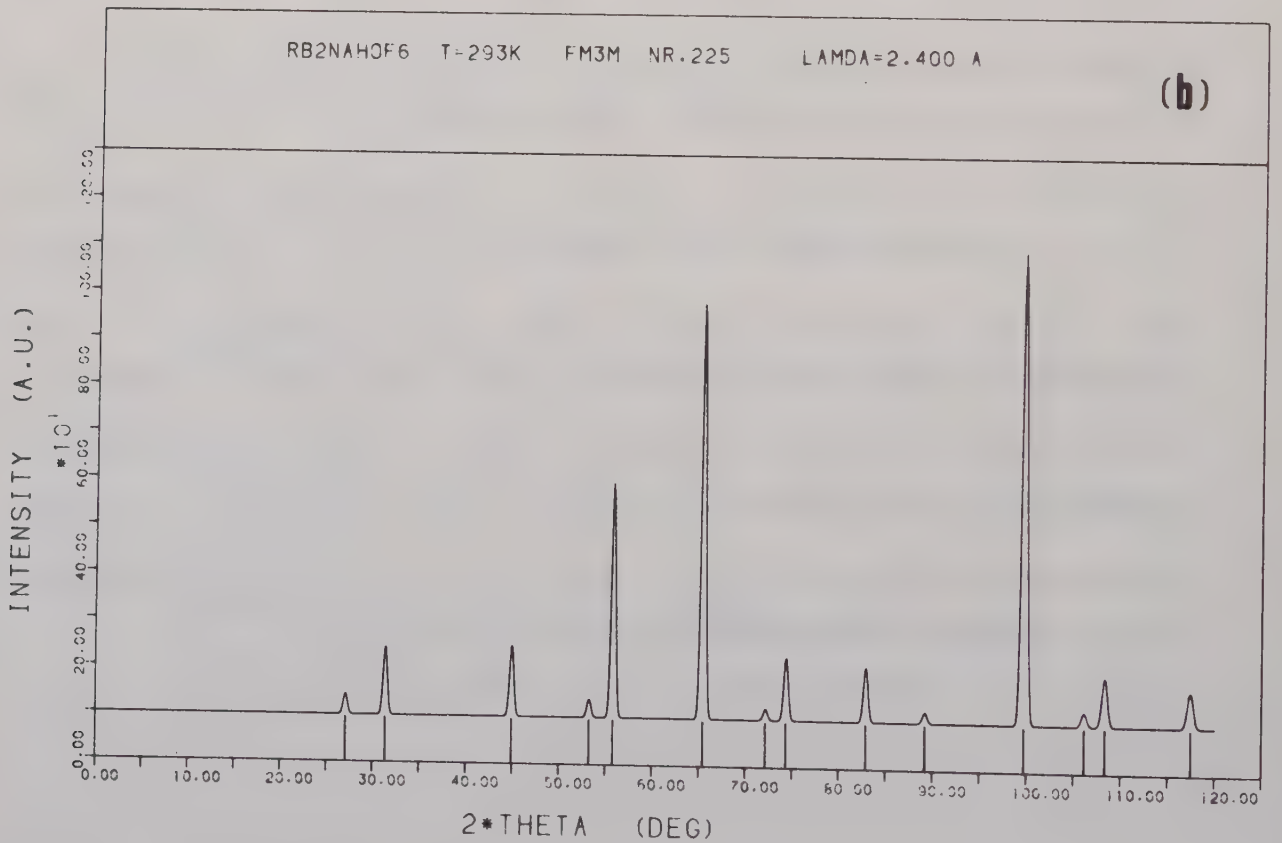
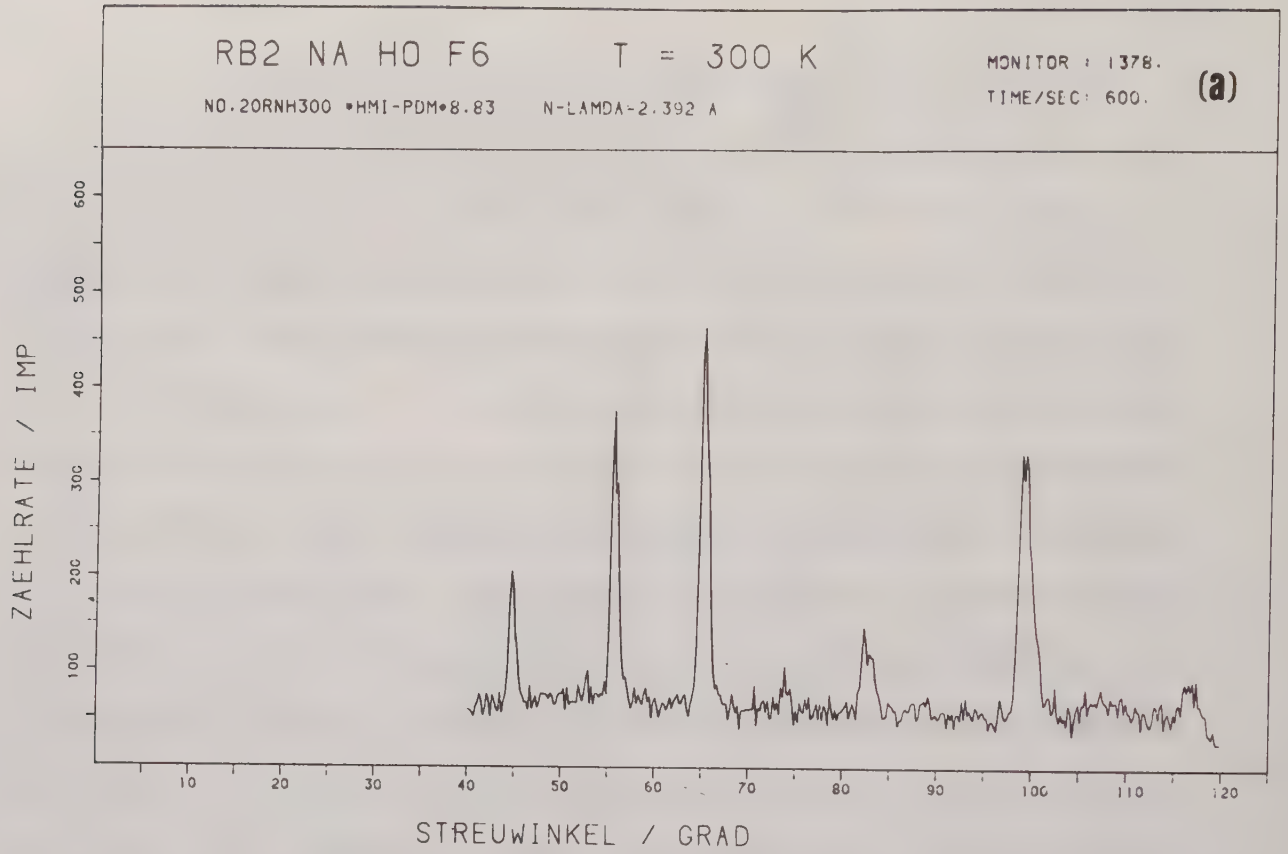


Abb.4.12.: Neutronenpulverspektren
von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ ($T > T_c$)
(a) gemessen (b) berechnet

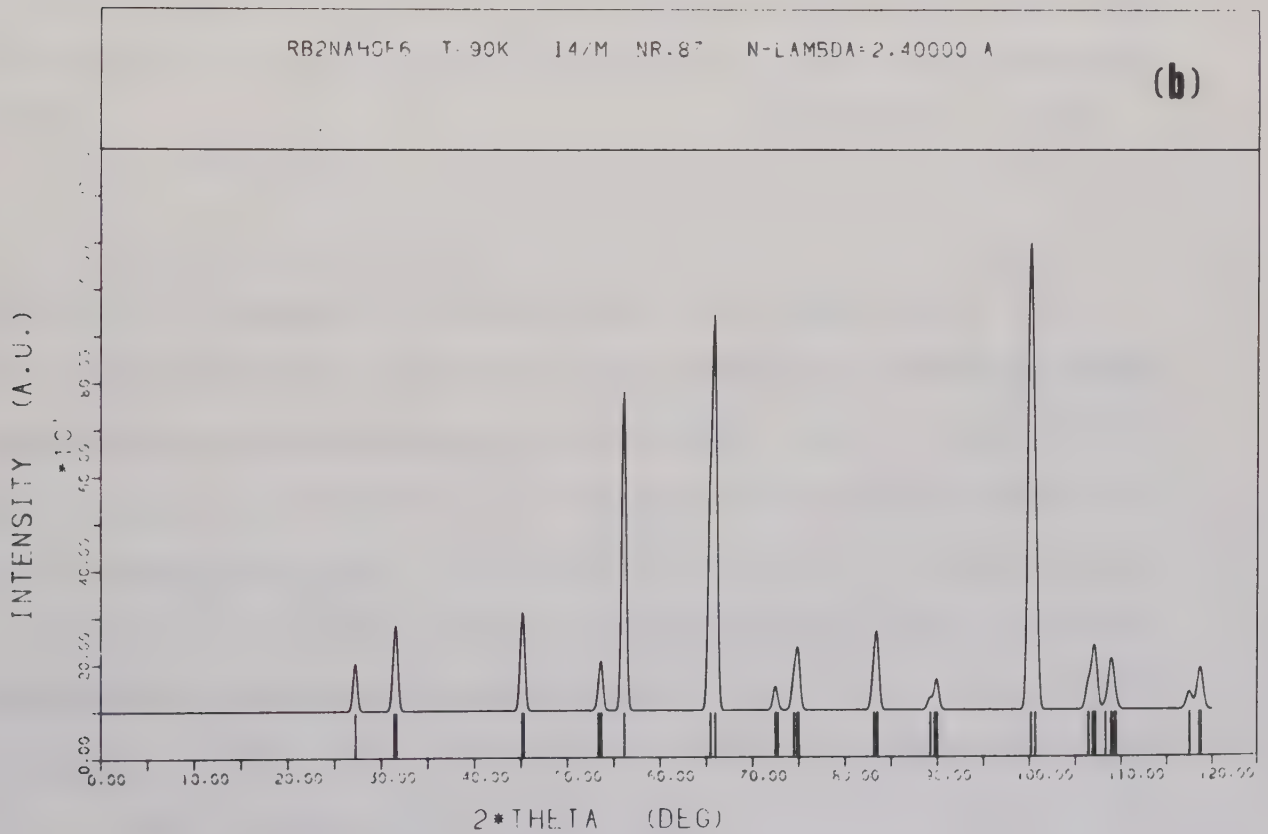
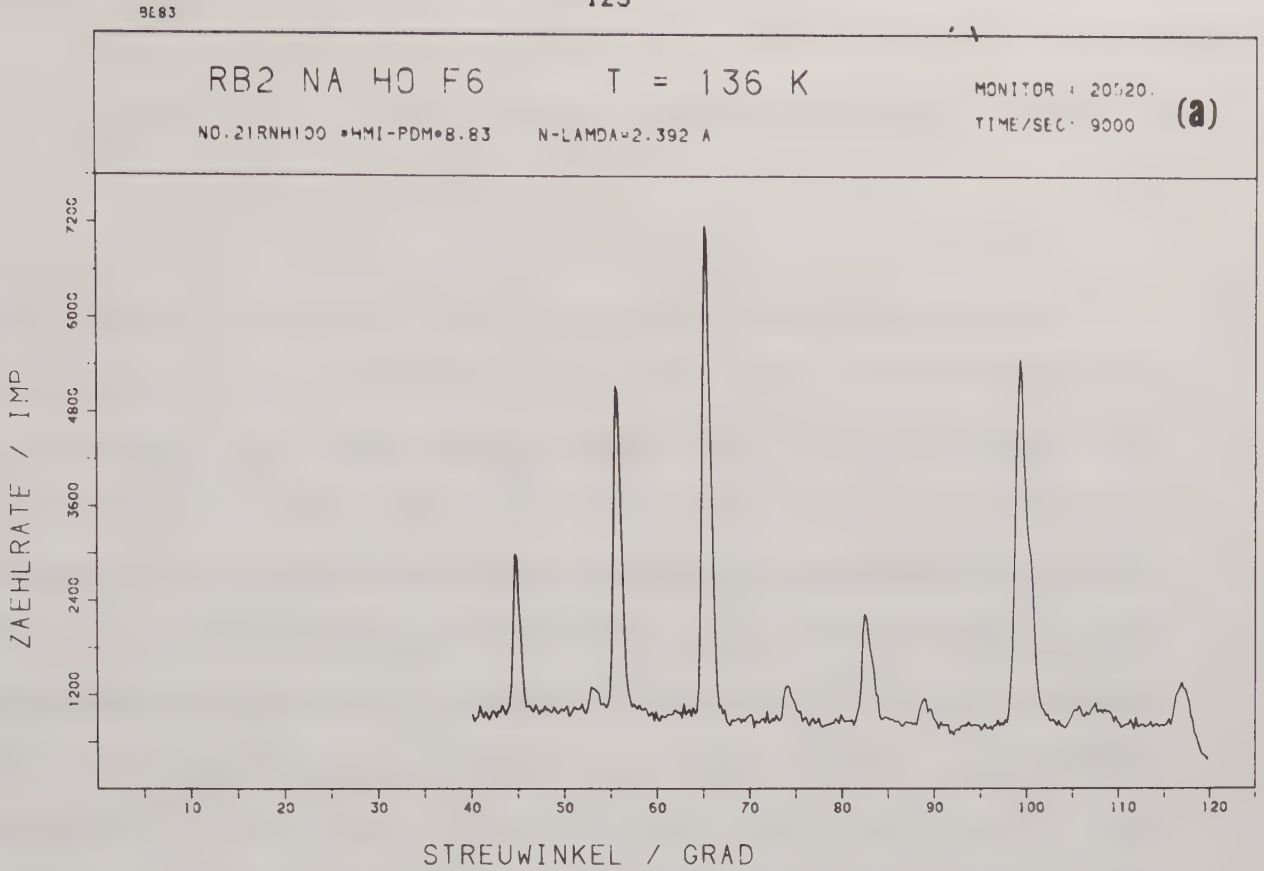


Abb.4.13.: Neutronenpulverspektren
von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ ($T < T_c$)
(a) gemessen (b) berechnet

4.2. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Unter dem Ramaneffekt versteht man die inelastische Streuung von Licht an Festkörpern und Molekülen. Die Wechselwirkung der Lichtquanten mit verschiedenen elementaren Anregungen des Systems führt zur Frequenzverschiebung des Lichtes und liefert Informationen über strukturelle und dynamische Eigenschaften. Insbesondere können bei Molekülen die Schwingungs- und Rotationsspektren und bei Festkörpern Kollektivanregungen wie Phononen, Magnonen, Plasmonen und elektronische Anregungen untersucht werden.

4.2.1. Grundlagen

Eine Untersuchung der gitterdynamischen Eigenschaften und der Phasenumwandlungen von Festkörpern ist mit Hilfe der Ramanstreuung an Phononen möglich. Das vollständige Schwingungsspektrum eines Festkörpers mit n Atomen pro Einheitszelle besteht aus insgesamt $3n$ Dispersionszweigen. Es zerfällt in $3n - 3$ optische und 3 akustische Zweige. Die optischen Dispersionszweige besitzen für verschwindenden Phononenwellenvektor $\underline{q}$ eine von Null verschiedene Frequenz $\omega(\underline{q})$. Dagegen verschwindet $\omega(\underline{q})$ in den akustischen Dispersionszweigen für den Grenzfall $\underline{q}$ gegen Null.

Impuls- und Energieerhaltung schränken Wellenvektor $\underline{q}_j$ und Frequenz ω_j eines am Streuprozeß beteiligten Phonons ein. Für einen Einphononen-

Prozeß gilt:

$$\underline{k}_i - \underline{k}_s = \Delta \underline{k} = \underline{q}_j \quad (4.22.)$$

und

$$\omega_i - \omega_s = \Delta \omega = \omega_j \quad (4.23.).$$

Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen unterscheiden Absorptions- und Emissionsprozesse von Phononen. Falls $\omega_i > \omega_s$, handelt es sich um die sogenannte Stokesstreuung (Energieverlust), bei $\omega_i < \omega_s$ liegt Anti-Stokesstreuung (Energiegewinn) vor. Die beiden Prozesse unterscheiden sich durch die Anzahl der Phononen, die daran beteiligt sind. Bei der Stokesstreuung führen induzierte und spontane Emission der Phononen zum Streuprozess, und es gilt für die Streuintensität I bei einem Einphononen-Prozeß

$$I^{St} \propto n(\omega_j, T) + 1 \quad (4.24.).$$

Die Antistokesstreuung, der Phononen-Absorptionsprozeß, besitzt keinen spontanen Anteil, so daß

$$I^{ASt} \propto n(\omega_j, T) \quad (4.25.)$$

gilt. Dabei ist die Besetzungszahl n durch

$$n = \left[\exp(\hbar \omega_j / k_B T) - 1 \right]^{-1} \quad (4.26.)$$

gegeben. Damit wird das Intensitätsverhältnis von Stokes- und Anti-

stokesstreuung durch den Boltzmannfaktor

$$\exp \left\{ \frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right\} \quad (4.27)$$

bestimmt.

Die Frequenzänderung $\Delta\omega$ ist im allgemeinen klein gegen die Frequenz des einfallenden und gestreuten Lichtes. Damit sind die Beträge der entsprechenden Wellenvektoren ungefähr gleich und man erhält den Impulsübertrag für den Streuwinkel 2θ eine Braggbeziehung:

$$|\Delta \underline{k}| = |2 \underline{k}_i| \sin \theta \quad (4.28.).$$

Dies liefert eine wichtige Einschränkung für die Wellenvektoren der an der Streuung beteiligten Phononen. Der Impulsübertrag $\Delta \underline{k}$ ist mit etwa 10^5 cm^{-1} vernachlässigbar klein gegenüber dem maximalen Phononenwellenvektor $q = \pi/a$ am Rand der Brillouinzone (ca. 10^8 cm^{-1}). Daher sind nur Phononen mit $q \approx 0$, d.h. vom Zentrum der Brillouinzone, an der Streuung beteiligt.

Im einem makroskopischen Modell der Ramanstreuung erhält man als Streuquerschnitt für den Stokesfall /59/:

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega d\omega_s} = \frac{\hbar \omega_i \omega_s^3 V_{ns}}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\omega_\sigma n_i} \left| \epsilon_0 e_i^\alpha e_s^\beta \chi^\beta(\omega_i, -\omega_\sigma) \right|^2 \left\{ n(\omega_\sigma, T) + 1 \right\} g_\sigma(\omega) \quad (4.29.).$$

Dabei bezieht sich der Index i auf die einfallende und der Index s auf die gestreute Strahlung, V ist das Streuvolumen und ρ die Dichte der Probe. Der Brechungsindex ist mit n bezeichnet und e steht für einen

Einheitsvektor in Richtung der Polarisation des Lichtes. Die Funktion g_{σ} beschreibt die Linienform der gestreuten Strahlung. Die $\chi^{\alpha\beta}$ sind die Suszeptibilitäten zweiter Ordnung, die die Antwort des Festkörpers bei der Frequenz ω auf das elektrische Feld E_i mit der Frequenz ω_i des einfallenden Lichtes beschreiben:

$$P_s^{\alpha}(\underline{k}_s, \omega_s) = \epsilon_0 \chi^{\alpha\beta}(\omega_i, -\omega_s) \chi(\underline{q}, \omega) E_i^{\beta}(\omega_i) \quad (4.30.).$$

Die elementaren Anregungen des Festkörpers sind in der Anregungsamplitude $\chi(\underline{q}, \omega)$ enthalten. Im mikroskopischen Bild betrachtet man die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Elektronensystem sowie die Elektron-Phonon-Kopplung. Aus den Ergebnissen einer Störungsrechnung /59/ kann man den Zusammenhang zwischen den Suszeptibilitäten und den Dipolmatrixelementen D_{ij} entnehmen

$$e_i^{\alpha} e_s^{\beta} \chi^{\alpha\beta}(\omega_i, -\omega_s) \propto \sum_l \frac{D_{il}^{\beta} D_{ls}^{\alpha}}{E_l - \hbar \omega_i} + \frac{D_{il}^{\alpha} D_{ls}^{\beta}}{E_l + \hbar \omega_i} \quad (4.31.).$$

Dabei ist eD der Operator des Gesamtdipolmomentes eines Atoms mit Z Elektronen, d.h.

$$D = \sum_{\nu=1}^Z \underline{r}_{\nu} \quad (4.32.).$$

Neben den diskutierten vibronischen Anregungen tritt bei Festkörpern mit lokalisierten elektronischen Zuständen eine weitere inelastische Lichtstreuung, die sogenannte elektronische Ramanstreuung (ERS), auf. Hier besitzen Anfangs- und Endzustand nicht die gleiche elektronische Energie und es treten im Gegensatz zur Streuung an Phononen antisymmetrische Tensorelemente auf. In diesem Fall ist es

sinnvoll den Streutensor in symmetrischen und antisymmetrischen Anteil aufzuspalten. Man erhält mit den Abkürzungen

$$P_S = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \frac{1}{E_i - \hbar\omega_i} + \frac{1}{E_i + \hbar\omega_i} \right\} (D_{fl}^\beta D_{lg}^\alpha + D_{fl}^\alpha D_{lg}^\beta) \quad (4.33.)$$

und

$$P_{AS} = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \frac{1}{E_i - \hbar\omega_i} - \frac{1}{E_i + \hbar\omega_i} \right\} (D_{fl}^\beta D_{lg}^\alpha - D_{fl}^\alpha D_{lg}^\beta) \quad (4.34.)$$

für den atomaren Streuquerschnitt /60/

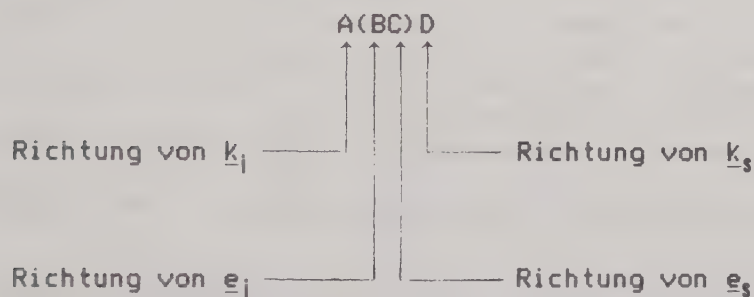
$$\frac{d\sigma}{d\omega_s} = \frac{e^4 \omega_i \omega_s^3 n_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4 n_s} \left| P_S + P_{AS} \right|^2 \quad (4.35.)$$

Die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Ramanstreuung wird durch die Besetzung der beteiligten elektronischen Zustände bestimmt. Die Streuintensität ist proportional zum Produkt der besetzten Zustände im Ausgangszustand mit den unbesetzten Zuständen im Endzustand. Für die relative thermische Besetzung f des Zustandes j erhält man bei Annahme einer Boltzmann-Verteilung

$$f_j = \frac{1}{\sum_{l=1}^N f_l} \alpha_j \exp \left\{ \frac{E_j}{k_B T} \right\} \quad (4.36.),$$

wobei α_j die Entartung des j -ten Zustandes und N die Gesamtzahl der Zustände ist. Mit steigender Temperatur nimmt daher die Intensität der elektronischen Ramanstreuung ab während die Intensität der vibronischen Ramanstreuung zunimmt. Die beiden inelastischen Streuprozesse lassen sich so eindeutig unterscheiden.

Das Ramanspektrum von Kristallen hängt von der Orientierung und der Polarisation der einfallenden und der gestreuten Lichtwelle bezüglich der kristallographischen Achsen ab. Zur Beschreibung der verschiedenen Streugeometrien wird allgemein die sogenannte Porto-Schreibweise /61/ benutzt. Dabei sind die Richtung und die Polarisation der einfallenden und der gestreuten Welle in Bezug auf die kristallographischen Achsen in folgender Weise notiert



Die Buchstaben in der Klammer ergeben dann direkt die Komponenten des Streutensors oder Suzeptibilitätstensors, die in dieser Streugeometrie einen Beitrag zur Streurate liefern. Welche Komponenten des Streutensors von Null verschieden sind, hängt von der Symmetrie des untersuchten Kristalls ab und läßt sich mit Hilfe der Gruppentheorie bestimmen.

Für die Symmetrierauswahlregeln gilt, daß nur solche Übergänge ramanaktiv sind, die die gleiche Symmetrie wie das direkte Produkt der Vektordarstellung mit sich selbst in der entsprechenden Punktgruppe besitzen. Bei der Einphononen-Ramanstreuung braucht, im Gegensatz zur elektronischen Ramanstreuung, nur der symmetrische Anteil dieses direkten Produkts berücksichtigt zu werden /59/. Man kann sich für die Streuung 1.Ordnung, d.h. solange $q \approx 0$ gilt, bei der Symmetriebetrachtung auf

die Punktgruppe beschränken, da in diesem Fall die Symmetriegruppe des Wellenvektors, die sogenannte little group, der Punktgruppe des Kristalls entspricht.

Die Auswahlregeln für inversionssymmetrische Kristalle vereinfachen sich weiter, da die Parität hier eine Erhaltungsgröße ist. Der Dipoloperator besitzt ungerade Parität, daher können die erlaubten vibronischen Anregungen nur gerade Parität besitzen, denn Ausgangs- und Endzustand sind die gleichen elektronischen Zustände. Dies gilt auch für die elektronischen Anregungen, solange nur Zustände beteiligt sind die den gleichen Bahndrehimpuls l besitzen. Damit schließen sich in beiden Fällen Ramansstreuung und Infrarotabsorption aus.

4.2.2. Symmetrierauswahlregeln

Die irreduziblen Darstellungen der Normalschwingungen eines Kristalls lassen sich mit der sogenannten Korrelationsmethode /62/ aus der Lage der Atome oder Ionen in der entsprechenden Raumgruppe bestimmen. Dazu ordnet man jedem Atom die reguläre Darstellung der Translation (Vektordarstellung) in der Punktgruppe der Platzsymmetrie (site symmetry) zu und zerlegt diese dann nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Kristalls. Dabei werden Atomgruppen, die untereinander stärker gebunden sind als zu den anderen Kristallbausteinen wie etwa die RF_6 -Oktaeder zu einer Einheit zusammengefaßt. Tabelle 4.7. verdeutlicht die Bestimmung der Schwingungsdarstellung am Beispiel des $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$.

Die Verbindung $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ besitzt vier Formeleinheiten in der kristallographischen und eine Formeleinheit in der primitiven Einheitszelle (asymmetrische Einheit). Für die Bestimmung der irreduziblen Darstellungen ist die primitive Einheitszelle maßgebend, so daß man $3n=30$ Normalschwingungen erhält. Untersuchungen der Schwingungsspektren verwandter Cs_2KRF_6 -Verbindungen /63/ zeigen, daß die R-F Bindung wesentlich stärker als die B-F oder A-F Bindung ist. Daher läßt sich der TmF_6 -Oktaeder als Einheit auffassen und man berücksichtigt neben den internen Oktaederschwingungen diejenigen Gitterschwingungen, die sich aus den verbleibenden vier Gitterbausteinen, zwei Rb-Ionen auf T_d -Plätzen sowie ein Na-Ion und das TmF_6 -Oktaeder auf O_h -Plätzen, ergeben.

Tabelle 4.7.: Schwingungsdarstellung der kubischen Elpasolithe am Beispiel des $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$

Schwingungs- typ	Platz- symmetrie	Ion	irreduzible Darstellungen										
			I_1^+	I_2^+	I_3^+	I_4^+	E_5^+	E_1^-	E_2^-	E_3^-	E_4^-	E_5^-	ΣI_i
extern	O_h	TmF_6	--	--	--	--	--	--	--	--	1	--	1
	O_h	Na	--	--	--	--	--	--	--	--	1	--	1
	T_d	2 Rb	--	--	--	--	1	--	--	--	1	--	2
Summe extern			--	--	--	--	1	--	--	--	3	--	4
intern	C_{4v}	6 F	1	--	1	--	1	--	--	--	2	1	6
Rotation	O_h	TmF_6	--	--	--	1	--	--	--	--	--	--	1
Schwingungsdarstellung			1	--	1	1	2	--	--	--	5	1	11
davon													
akustisch			--	--	--	--	--	--	--	--	1	--	1
optisch			1	--	1	1	2	--	--	--	4	1	10
ramanaktiv			1	--	1	--	2	--	--	--	--	--	4
infrarotaktiv			--	--	--	--	--	--	--	--	4	--	4
inaktiv			--	--	--	1	--	--	--	--	--	1	2

Die Rotation des TmF_6 -Oktaeders liefert, im Gegensatz zum freien Molekül, hier ebenfalls einen Beitrag zum Schwingungsspektrum. Das freie TmF_6 -Oktaeder besitzt kubische (O_h) Symmetrie, so daß die internen Oktaederschwingungen in der kubischen Elpasolithstruktur den Normalschwingungen des freien Oktaeders entsprechen. Die Schwingungsdarstellung von $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ lautet demnach:

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+ + 5\Gamma_4^- + \Gamma_5^- \quad (4.37.)$$

Beachtet man den Entartungsgrad der verschiedenen irreduziblen Darstellungen, so erhält man genau 30 Normalschwingungen. Die drei akustischen Schwingungen besitzen die Transformationseigenschaften eines Vektors, d.h. Γ_4^- in der Punktgruppe O_h . Für die optischen Schwingungen verbleiben die Darstellungen

$$\Gamma_{\text{opt}} = \Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + 2\Gamma_5^+ + 4\Gamma_4^- + \Gamma_5^- \quad (4.38.)$$

Diejenigen Normalschwingungen, die sich wie das direkte Produkt eines polaren Vektors mit sich selbst transformieren sind ramanaktiv. Für die Punktgruppe O_h erhält man mit $\Gamma(\chi) = \Gamma_4^-$

$$\Gamma_4^- \times \Gamma_4^- = \chi = \Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ \quad (4.39.)$$

Mit Hilfe des Matrix-Element Theorems /64/ erhält man die reduzierten Tensorelemente des Streutensors oder des Suszeptibilitätstensors und die Winkelabhängigkeit für eine bestimmte irreduzible Darstellung. In Matrixschreibweise ergibt sich

$$X(I_1^+) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad X(I_3^+) = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} -3b & 0 & 0 \\ 0 & 3b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$X(I_4^+) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & -c & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$X(I_5^+) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(4.40).

Im Falle der vibronischen Ramanstreuung sind die Tensorelemente symmetrisch, d.h. Schwingungen mit der Symmetrie I_4^+ können im Ramanspektrum nicht beobachtet werden. Die Darstellung I_4^+ beschreibt das Transformationsverhalten eines axialen Vektors und somit ist die Rotationsschwingung des TmF_6 -Oktaeders nicht ramanaktiv. Es verbleiben vier ramanaktive Schwingungen:

$$\Gamma_R = \Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + 2 \Gamma_5^+ \quad (4.41.)$$

von denen nur eine der I_5^+ -Schwingungen eine reine Gittermode ist, während die restlichen drei Schwingungen dem TmF_6 -Oktaeder zugeordnet

werden müssen.

Auch für die elektronische Ramanstreuung gilt die Auswahlregel, daß nur solche Übergänge erlaubt sind, deren irreduzible Darstellungen im direkten Produkt der Vektordarstellung mit sich selbst enthalten sind. Allerdings gilt hier die Beschränkung auf symmetrische Tensoren nicht, so daß auch Γ_4^+ erlaubt ist. Die Übergänge mit Γ_4^+ -Symmetrie liefern den Beitrag zur antisymmetrischen Streuung.

Die lokalisierten elektronischen Zustände werden bei den untersuchten Elpasolithen von den $4f_n$ -Zuständen der dreiwertigen Seltenerdionen gebildet, die sich in dieser Struktur auf inversionssymmetrischen Punktlagen (O_h) befinden, was die Beobachtung der elektronischen Ramanstreuung erschwert. Alle $4f$ -Elektronen besitzen den Bahndrehimpuls $l=3$, d.h. negative Parität, die bei Vorliegen von Inversionsymmetrie eine Erhaltungsgröße ist. Damit besitzen alle Zustände mit der gleichen Anzahl an $4f$ -Elektronen die gleiche Parität, erst angeregte Zustände der $4f_{n-1} 5d$ Konfiguration haben eine andere Parität und sind damit erlaubte Endzustände für elektrische Dipolübergänge von $4f$ -Zuständen. Innerhalb der $4f_n$ -Zustände sind reine elektrische Dipolübergänge, d.h. Nullphononenübergänge, verboten. Die Untersuchung der optischen Absorption ergibt für die Verbindung Rb_2NaTmF_6 eine Energie von etwa 60000 cm^{-1} (ca. 170 nm) für den ersten angeregten Zustand der $4f_{n-1} 5d$ Konfiguration, die groß gegenüber der benutzten Laserenergie von etwa 20000 cm^{-1} (500 nm) ist. Man kann daher wegen der Energienenner in Gl. (4.36.) nur einen kleinen Streuquerschnitt erwarten.

Trotz dieser Einschränkungen sollen kurz die Kristallfeldzustände des $Tm(III)$ und des $Ho(III)$ Ions beschrieben werden. Ausgehend von der L-S-Kopplung erhält man nach der Hund'schen Regel für den Grundzustand

des Tm(III) den Term 3H_8 und für den des Ho(III) den Term 5I_8 . Die Aufspaltung der Zustände zu gegebenem J ergeben sich aus der Zerlegung der vollen Drehgruppe zu dem entsprechenden J nach der Punktgruppe O_h :

$$D_6^+ = \Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + 2 \Gamma_5^+ \quad (4.42.)$$

$$D_8^+ = \Gamma_1^+ + 2 \Gamma_3^+ + 2 \Gamma_4^+ + 2 \Gamma_5^+$$

Aus einem Punktladungsmodell für 4f-Elektronen in einem kubischen Kristallfeld /65/ erhält man die relative Aufspaltung der Zustände als Funktion des Verhältnisses der Kristallfeldparameter B_4/B_6 . Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität in Rb_2NaTmF_6 /11/ ergeben für die Aufspaltung zwischen dem Grundzustand der Symmetrie Γ_1^+ und dem ersten angeregten Zustand der Symmetrie Γ_4^+ einen Wert von 250 K. Unter diesen Annahmen ergibt sich für Tm(III) in Rb_2NaTmF_6 das in Abbildung 4.14. dargestellte Niveauschema für den 3H_8 Grundzustand. Für das Ho(III) Ion in Rb_2NaHoF_6 läßt sich diese Abschätzung nicht durchführen, da die möglichen Grundzustände Γ_1^+ oder Γ_3^+ Nichtdiagonalelemente mit den anderen Niveaus innerhalb des J=8 Grundzustandes besitzen /11/.

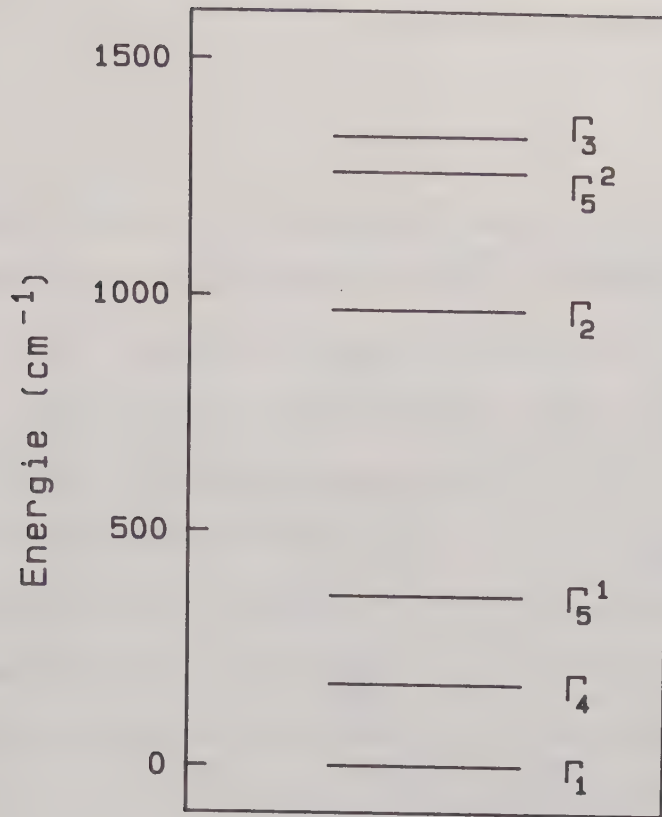


Abb.4.14.: Niveauschema des 3H_6 Grundzustandes von $Tm(III)$ in Rb_2NaTmF_6

4.2.3. Experimenteller Aufbau

Der optische Aufbau des verwendeten Ramanspektrometers ist in Abbildung 4.15. dargestellt. Als Lichtquelle dient ein 4W-Argon-Ionenlaser (Coherent) mit vertikaler Ausgangspolarisation. Die Polarisation des Laserlichtes kann durch Quarzrotatoren um 90° bzw. 45° gedreht werden. Eine Linse mit $f=50$ cm Brennweite fokussiert den Laserstrahl auf die Probe, die sich in einem Kryostaten befindet. Es steht wahlweise ein Stickstoffkryostat ($T_{\min} = 80$ K) und ein He-Verdampferkryostat ($T_{\min} = 10$ K) zur Verfügung. Die Probe wird senkrecht zum Laserstrahl mit einem Elmar-Objektiv (Leitz) mit $f = 135$ mm Brennweite auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet.

Zwischen der Abbildungsoptik und dem Eintrittsspalt des Monochromators befinden sich der Analysator für die Polarisation des gestreuten Lichtes und zwei $\lambda/4$ -Plättchen. Die beiden $\lambda/4$ -Plättchen sind so kombiniert, daß unabhängig von der Polarisation des gestreuten Lichtes hinter dem zweiten $\lambda/4$ -Plättchen immer die Polarisation mit maximaler Spektrometertransmission vorliegt.

Zur Wellenlängenselektion wird ein Doppel-Gitter-Spektrometer in Czerny-Turner-Anordnung (Spex) mit einer Brennweite von $f = 75$ cm benutzt. Am Ausgangsspalt des Spektrometers ist ein gekühlter Photomultiplier (EMI 9789 QB) angebracht. Die im Photomultiplier erzeugten elektronischen Signale werden einem Photonenzählsystem (Ortec) zugeführt. Über ein Ratemeter wird das Analogsignal zur Aufzeichnung der Ramanspektren erzeugt.

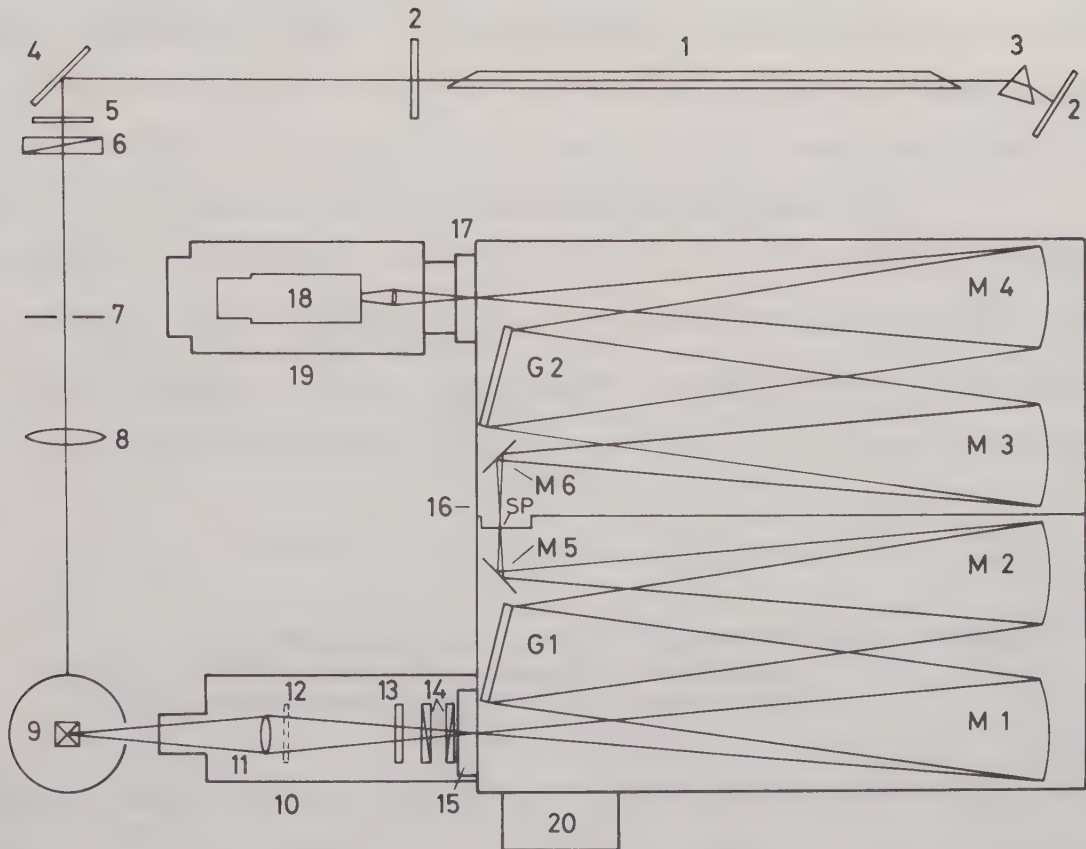


Abb.4.15.: Optischer Aufbau des Ramanspektrometers

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1 Laserrohr | 13 Analysator |
| 2 Laserspiegel | 14 $\lambda/4$ -Plättchen |
| 3 Laserprisma | 15 Eintrittsspalt |
| 4 Umlenkspiegel | 16 Doppelspektrometer: |
| 5 Quarzrotator | M1-M4 Spiegel |
| 6 Soleil-Babinet | G1, G2 Gitter |
| 7 Lochblende | M5, M6 Umlenkspiegel |
| 8 Fokussierlinse | Sp Mittenspalt |
| 9 Probe | 17 Austrittsspalt |
| 10 Abschirmung | 18 Photomultiplier |
| 11 Abbildungsoptik | 19 Kühlgehäuse |
| 12 Filter | 20 Wellenlängenvorschub |

Die durch die Probe transmittierte Laserstrahlung wird über ein Glan-Thompson-Prisma als Analysator auf einen zweiten Photomultiplier (RCA 1P28) geführt. Damit läßt sich simultan mit der Aufnahme der Raman-spektren das Auftreten der Doppelbrechung in der Tieftemperaturphase beobachten.

Die $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ Kristalle sind parallel zu den kubischen Achsen orientiert. Die verwendete Rechtwinkelstreugeometrie legt die möglichen Streugeometrien fest. Die Tabelle 4.8. enthält die beobachtbaren Komponenten des Streutensors und die dazugehörigen irreduziblen Darstellungen für vier ausgesuchte Streugeometrien.

Tabelle 4.8.: Verwendete Rechtwinkelstreugeometrien und dazugehörige Komponenten des Suszeptibilitätstensors mit der irreduziblen Darstellung in O_h

Streugeometrie	Tensorkomponente	irreduzible Darstellung
Z(YY)X	χ^{YY}	Γ_1^+ , Γ_3^+
Z(YZ)X	χ^{YZ}	Γ_4^+ , Γ_5^+
Z(XY)X	χ^{XY}	Γ_4^+ , Γ_5^+
Z(XZ)X	χ^{XZ}	Γ_4^+ , Γ_5^+

4.2.4. Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung belegt eindeutig für beide Substanzen das Auftreten einer strukturellen Phasenumwandlung. Aus dem in Abbildung 4.16. dargestellten Verlauf der temperaturabhängigen Doppelbrechung entnimmt man die Phasenübergangstemperaturen

$$T_c = 170 \text{ K} \quad \text{für } \text{Rb}_2\text{NaHoF}_6 \quad \text{und}$$

$$T_c = 130 \text{ K} \quad \text{für } \text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$$

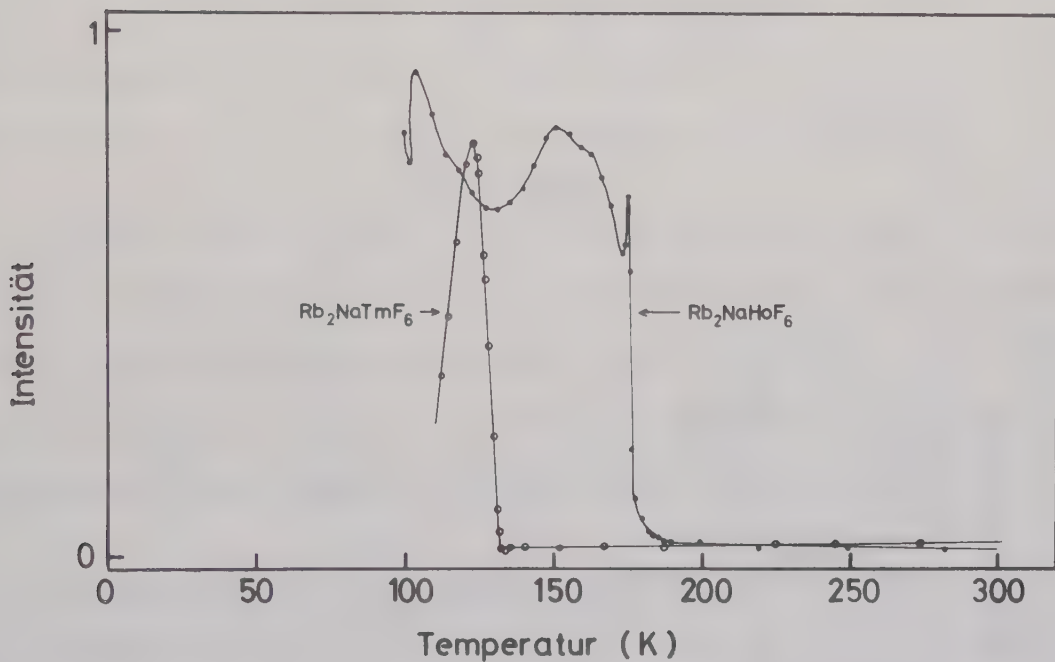


Abb.4.16.: Transmittierte Intensität zwischen gekreuzten Polarisatoren als Funktion der Temperatur für $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ ($\epsilon_i \parallel \langle 110 \rangle$, $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$)

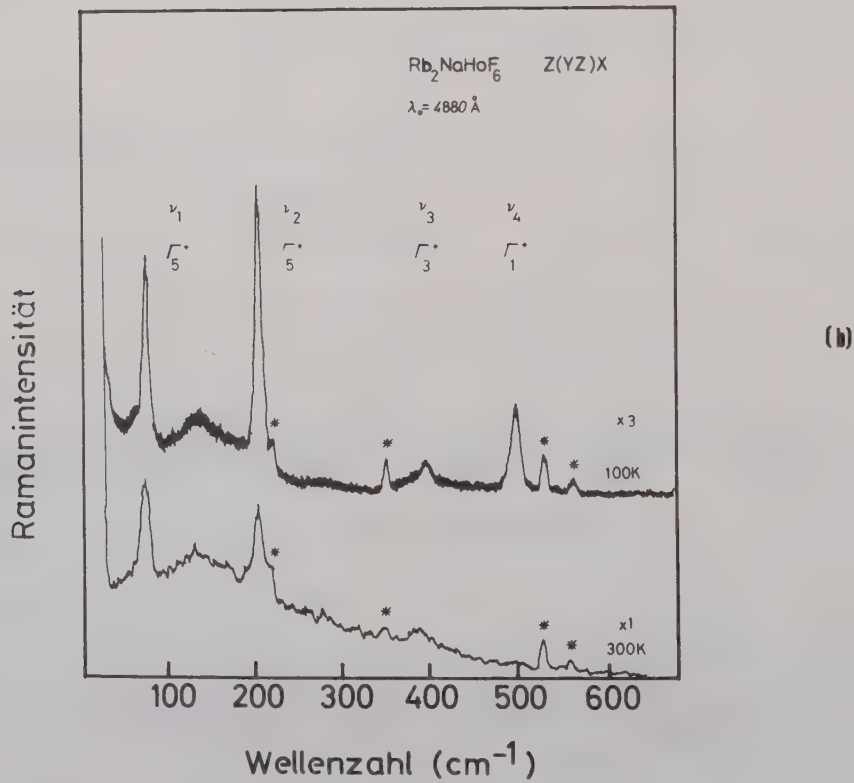
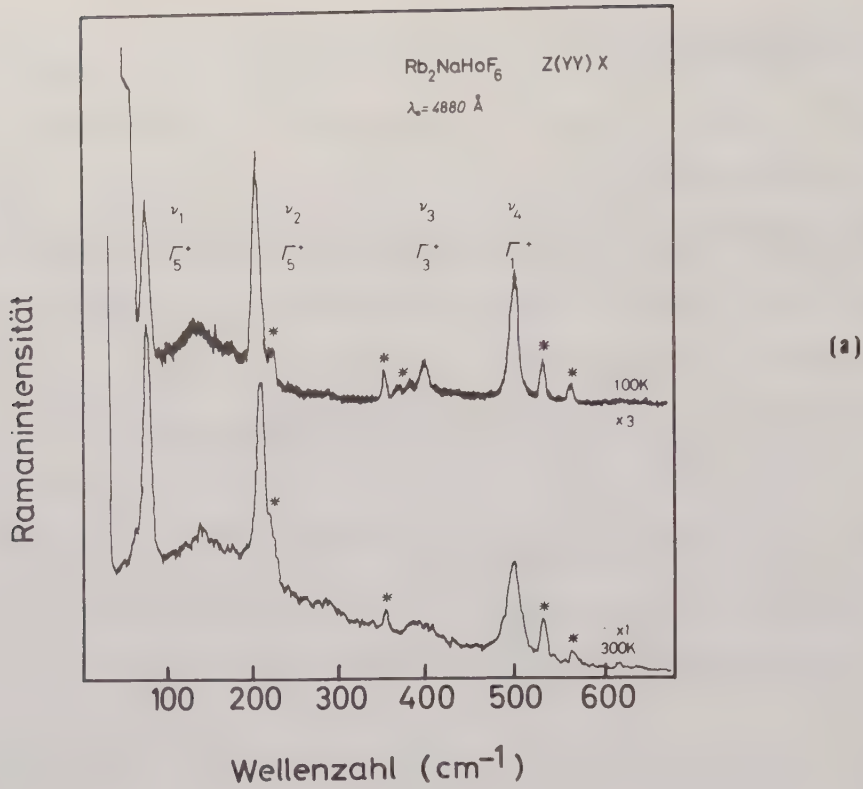


Abb.4.17: Ramanspektren von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$
bei 300 K und 100 K (a) $Z(YY)X$, (b) $Z(YZ)X$;
*: Laserplasmalinien

Dagegen geben die Ramanspektren keinen Hinweis auf diesen Phasenübergang. Abbildung 4.17. zeigt die Ramanspektren von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ für die Streugeometrien $Z(\text{YY})X$ und $Z(\text{YZ})X$ bei 300 K und 100 K. Die Anregung bei der Laserwellenlänge 488 nm statt 514.5 nm wird wegen der Lumineszenz der $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$ -Zustände des Ho-Ions gewählt. Neben den gekennzeichneten Plasmaliniem des Lasers erkennt man die vier ramanaktiven Phononen. Die Auswahlregel bezüglich der Polarisation des gestreuten Lichtes ist nicht vollständig erfüllt. Dies gilt sowohl für $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ als auch für $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ und auch für nach unterschiedlichen Verfahren hergestellte Einkristalle. Selbst die totalsymmetrische Schwingung der Symmetrie Γ_1^+ , bei der die Streuintensität für $e_i \perp e_s$ unabhängig von der Orientierung zu den kristallographischen Achsen verschwinden sollte, ist in allen Streugeometrien, wenn auch mit unterschiedlichen Intensitäten zu beobachten.

Trotzdem lassen sich die vier auftretenden Schwingungen eindeutig zuordnen. Da die Reihenfolge der Schwingungsenergien eines Oktaeders bekannt ist und angenommen werden kann, daß die Frequenzen der internen Oktaederschwingungen größer als die der Gittermode sind, ergibt sich die Zuordnung der Ramanbanden von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ gemäß Tabelle 4.9.

Die Ramanspektren von $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ bei 20 K, 100 K und 300 K sind für die Streugeometrien $Z(\text{YY})X$ und $Z(\text{XY})X$ in Abbildung 4.18. dargestellt. Die beobachteten Phononenfrequenzen, die ebenfalls in Tabelle 4.9. aufgeführt sind, entsprechen bei 300 K denen von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$. Dies ist auch zu erwarten, da sich die beiden Substanzen bezüglich der Gitterschwingungen nur durch die etwa 2% größere Masse des Tm(III)-Ions unterscheiden. Alle anderen Ionen sind identisch, die Gitterkonstanten weichen nur ca. 0.05% voneinander ab.

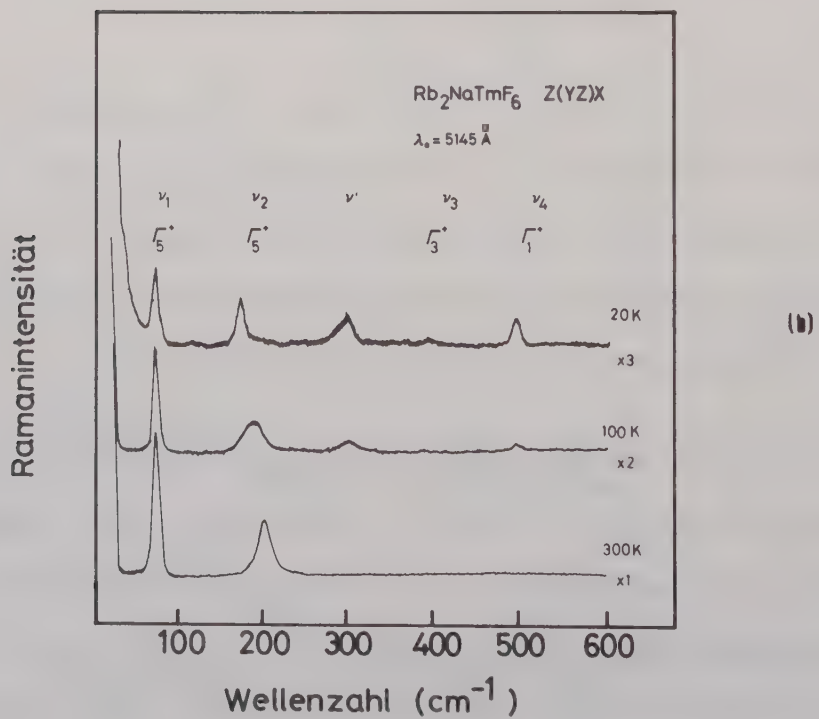
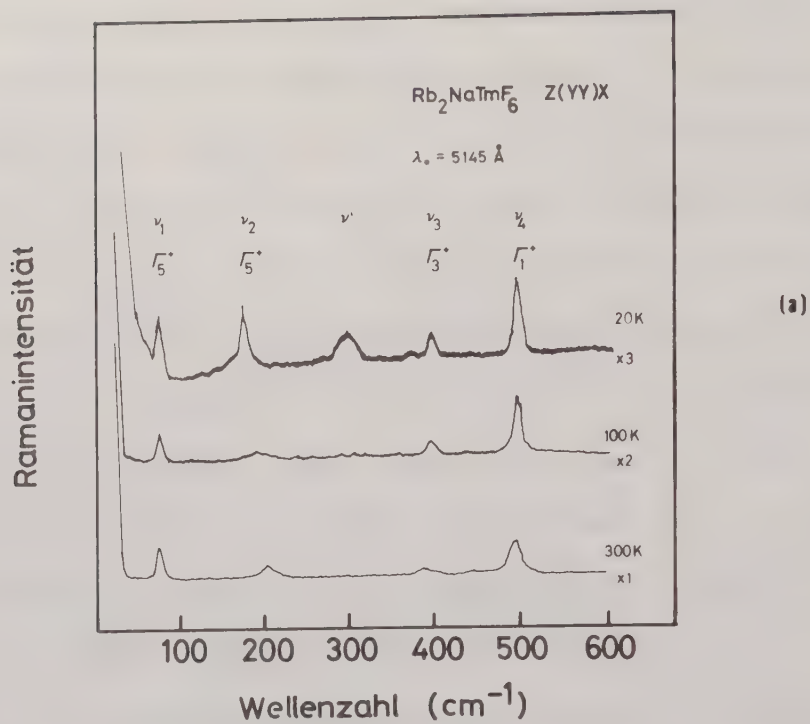


Abb.4.18: Ramanspektren von $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ bei 300 K, 100 K und 20 K;
(a) Z(YY)X, (b) Z(YZ)X

Tabelle 4.9.: Energie in cm^{-1} und Symmetrie der ramanaktiven Schwingungen in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ (Ho) und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ (Tm)

	20 K		100 K		300 K		
	Tm		Tm	Ho	Tm	Ho	Symmetrie
ν_1	76		76	75	77	74	extern Γ_5^+
ν_2	181		197	205	210	207	intern Γ_5^+
ν^*	306		311	-	-	-	
ν_3	405		404	396	395	388x	intern Γ_3^+
ν_4	505		506	498	502	500	intern Γ_1^+

x: sehr schwach

Auffallend im Ramanspektrum von $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ ist die starke Temperaturabhängigkeit der Energie der ν_2 -Bande und das Auftreten einer weiteren Ramanlinie unterhalb etwa 200 K bei einer Energie von etwa 310 cm^{-1} . Die Intensität der ν_2 -Bande nimmt mit steigender Temperatur mit der entsprechenden Phononenbesetzungszahl für Stokesstreuung zu; es handelt sich hier also um eine vibronische Anregung. Dies trifft ebenso auf die Ramanbanden ν_1 , ν_3 und ν_4 sowie auf die bei $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ beobachteten Ramanlinien zu. Die zusätzliche Bande bei 310 cm^{-1} im Ramanspektrum von $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ zeigt eine mit steigender Temperatur abnehmende Intensität. Die Intensitätsabnahme dieser Linie ist jedoch stärker als man sie für die angenommene Grundzustandsaufspaltung des $^3\text{H}_6$ Zustandes erwartet.

Ein qualitativer Vergleich der untersuchten Verbindungen mit den isostrukturellen Cs_2NaCl_6 -Verbindungen /66-70/ bestätigt die angenommene Reihenfolge der Zustände (Abb.4.12.) und die Größe des Verhältnisses der Kristallfeldparameter B_4/B_6 . Abbildung 4.19. zeigt die Aufspaltung des L-S-Grundzustandes im kubischen Kristallfeld für die Cs_2NaCl_6 -Verbindungen. In $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ bleibt für die angenommene Reihenfolge der Zustände, auch bei einer Variation von B_4/B_6 und der Grundzustandsaufspaltung E_4-E_1 , der Unterschied zwischen beobachteter und berechneter Temperaturabhängigkeit der Intensität der 310 cm^{-1} Linie bestehen.

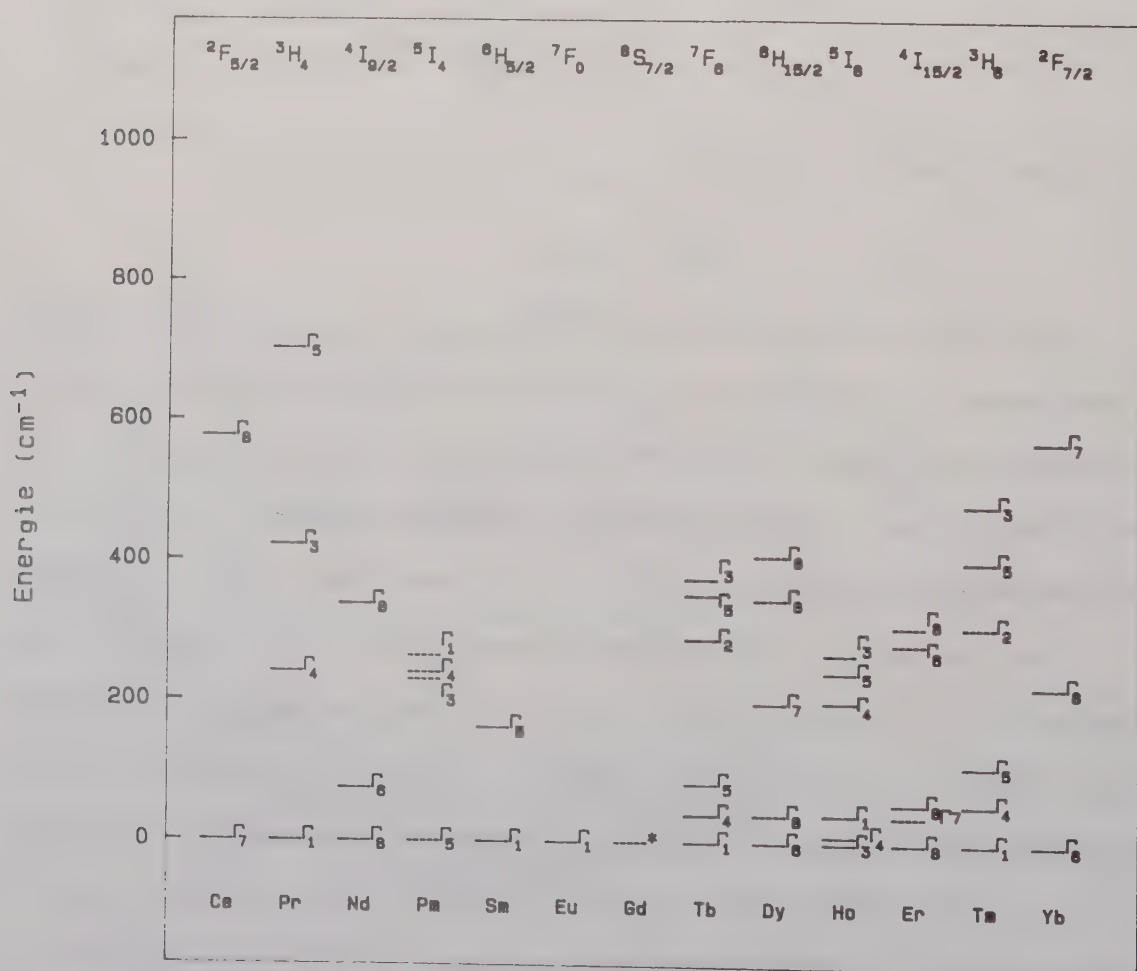


Abb.4.19.: Kristallfeldaufspaltung des L-S-Grundzustandes der dreiwertigen Seltenerdionen in den Verbindungen Cs_2NaCl_6 nach /66/

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei der 310 cm^{-1} - Bande nicht um eine rein elektronische Anregung handelt. Die elektronischen Übergänge sollte man ja auch wegen der vorliegenden Inversionssymmetrie nicht beobachten können. Vergleicht man die Energien der vibronischen Anregungen mit denen der elektronischen Zustände des $^3\text{H}_6$ -Grundzustandes, so liegen die Energien beider Systeme nicht weit voneinander entfernt. Geht man von einer etwas kleineren Grundzustandsaufspaltung $E_4 - E_1$ aus, so können sogar einzelne Kristallfeldzustände mit den Phononenenergien entartet sein. Man muß in diesem Fall mit einer starken Kopplung zwischen solchen Anregungen, z.B. zwischen dem elektronischen I_5^+ -Zustand und der I_5^+ -Schwingung rechnen. Natürlich können auch Phononen, die im Ramanspektrum nicht beobachtet werden, zu einer solchen Kopplung beitragen. Das Ergebnis einer solchen Elektron-Phonon-Kopplung sind gemischte Zustände, die sowohl vibronischen als auch elektronischen Charakter besitzen. Dabei kann sich die Temperaturabhängigkeit der Ramanintensität für solche Übergänge ändern und die Energien der an der Kopplung beteiligten Zustände werden sich verschieben. Für ein qualitatives Modell einer solchen Kopplung liegen bisher jedoch zuwenig experimentelle Daten über die Kristallfeldzustände in den untersuchten Verbindungen vor.

Die Kristallfeldaufspaltung des $\text{Ho-}^5\text{I}_8$ Grundzustandes führt in den $\text{Cs}_2\text{NaRCI}_6$ -Verbindungen zu einer Unterteilung in zwei Gruppen von Zuständen (Abb.2.19). Eine Gruppe liegt bei sehr kleinen Energien ($<50\text{ K}$), die andere bei höheren Energien ($350\text{--}500\text{ K}$). Diese Verhältnisse lassen sich zumindest qualitativ auf die Verbindung $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ übertragen. Demnach liegen die Energien der ramanaktiven Phononen hier etwa in der Lücke zwischen den Kristallfeldzuständen bei niedrigen Energien und denen bei höheren Energien.

Man beobachtet, abgesehen von der diskutierten 310 cm^{-1} -Bande in $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$, auch bei tiefen Temperaturen (25 K) in beiden untersuchten Verbindungen weder elektronische noch zusätzliche vibronische Ramanlinien. Daraus läßt sich schließen, daß die Tieftemperaturphase ebenfalls inversionssymmetrisch ist. In nicht inversionssymmetrischen Strukturen ist die Parität keine Erhaltungsgröße. Dann müßten die infrarot-aktiven Phononen auch im Ramanspektrum auftreten und elektrische Dipolübergänge innerhalb der $4f^n$ -Konfiguration und damit die elektronische Ramanstreuung erlaubt sein. Da für die elektronischen Übergänge die Platzsymmetrie entscheidend ist, kann außerdem für das dreiwertige Seltenerdion auch in der Tieftemperaturphase ein inversionssymmetrischer Platz angenommen werden.

5. Die strukturelle Phasenumwandlung in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$

Die kubische Elpasolithstruktur der Seltenerdhexafluoride wird mit abnehmender Temperatur für die meisten Verbindungen instabil. Es tritt eine strukturelle Phasenumwandlung auf, die im allgemeinen von einem weichen Phonon (Softmode) ausgelöst wird. Die Phasenübergangstemperatur T_c hängt dabei von den beteiligten Ionen ab. Im vorliegenden Kapitel wird zunächst die Symmetrie der Softmode bei $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ diskutiert. Anschließend wird ein quantitatives Modell des strukturellen Phasenüberganges bei $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ vorgestellt und damit die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten am Phasenübergang und in der paraelastischen Phase untersucht.

Bei den strukturellen Phasenumwandlungen der Elpasolithe und deren Verwandten, den Perowskiten und Hexahalometallaten, spielen die Drehungen des Metall-Anionen-Oktaeders eine wichtige Rolle. Die meisten der in diesen Strukturfamilien bekannten Phasenumwandlungen sind auf eine gleichphasige oder gegenphasige Oktaederrotation zurückzuführen. Sie sind also ferro- oder antiferrodistortive Phasenumwandlungen.

Welche Tieftemperaturstruktur durch das Einfrieren der Oktaederrotation entsteht hängt von der Richtung der Drehachse und vom Wellenvektor bzw. der Periodizität des weichen Phonons ab. Tabelle 5.1. gibt einen Überblick über die auftretenden Tieftemperaturstrukturen für Drehachsen in $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ Richtung und verschiedene Phononwellenvektoren q .

Tabelle 5.1.: Mögliche strukturelle Phasenübergänge eines Kristalles mit $Fm\bar{3}m$ -Symmetrie durch eine Oktaederrotation um die $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ oder $\langle 111 \rangle$ Richtung für $\underline{q} = 0$ und $\underline{q} = (001)$ nach /71/.

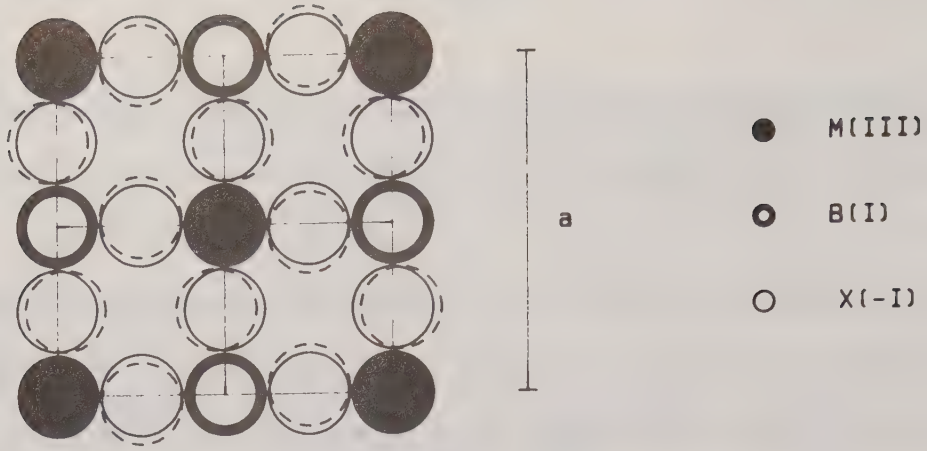
	Drehachse	irreduzible Darstellung des Ordnungs- parameters	Raumgruppe der geord- neten Phase	Volumenver- größerungs- faktor
$\underline{q}=0$	$\langle 1,0,0 \rangle$	Γ_4^+	$I4/m$	1
	$\langle 1,1,0 \rangle$		$B2/m$	1
	$\langle 1,1,1 \rangle$		$R\bar{3}$	1
$\underline{q}=(0,0,1)$	$\langle 1,0,0 \rangle$	χ_4^+	$P4/mnc$	2
	$\langle 1,1,0 \rangle$		$P4_2/nm$	4
	$\langle 1,1,1 \rangle$		$Pn\bar{3}$	4

Für $\underline{q} = 0$ führt die zweizählige Drehachse (Digyre, $\langle 110 \rangle$) zu einer rhombischen, die dreizählige (Trigyre, $\langle 111 \rangle$) zu einer trigonalen und die vierzählige (Tetragyre, $\langle 100 \rangle$) zu einer tetragonalen Tieftemperatursymmetrie. Die jeweilige Raumgruppe hängt schließlich davon ab, welchen Wellenvektor das dazugehörige weiche Phonon besitzt. Phononen mit $\underline{q}=0$ führen zu Strukturen, bei denen sich Größe und Zentrierung der Einheitszelle am Phasenübergang nicht ändern.

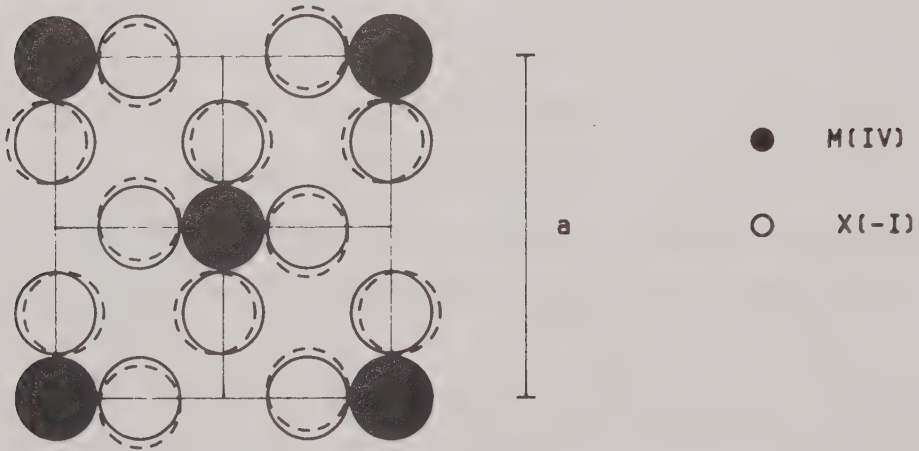
Bei den Perowskiten sind die Einheitszellen der kubischen Phase über die Oktaederanionen verknüpft, so daß die Drehung der Oktaeder in benachbarten Einheitszellen zumindest in der Ebene senkrecht zur Dreh-

achse gegenphasig verlaufen muß (Abb.5.1.). Dies ist nur für ein Phonon mit $q \neq 0$ möglich. Die Verdopplung der Gitterkonstante der Elpasolithe und Hexahalometallate gegenüber der Perowskitstruktur (siehe auch Kapitel 3.2. und Abb.3.3.) hat zur Folge, daß in diesen beiden Strukturen auch Oktaederrotationen mit $q=0$ auftreten können, da hier benachbarte Oktaeder zur gleichen Einheitszelle gehören. Abbildung 5.1. zeigt die Verknüpfung der Oktaeder für die drei diskutierten Strukturfamilien.

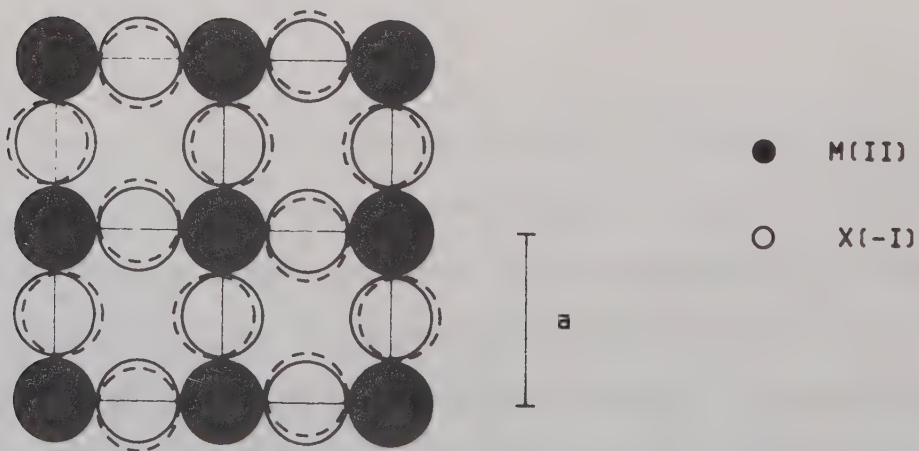
Untersucht man die bisher bekannten strukturellen Phasenübergänge bei den Elpasolithen und den Hexahalometallaten, so stellt sich heraus, daß bei diesen Strukturen die Oktaederdrehung um die Tetragyre weich wird. Bei den Hexahalometallaten überwiegen weiche Phononen am Zonenrand, bei den Elpasolithen sind die Softmoden mit $q = 0$ häufiger.



(a)



(b)



(c)

Abb.5.1.: Oktaederverknüpfungen in der $(0,0,1)$ -Fläche bei Elpasolithen ($A_2BM(III)X_6$) (a), Hexahalometallaten ($A_2M(IV)X_6$) (b) und Perowskiten ($AM(II)X_3$) (c).
----- Auslenkung der X-Ionen für eine Drehung um eine vierzählige Achse.

5.1. Die Symmetrie der Softmode

Die Kenntnis der Symmetrie des Ordnungsparameters, d.h. des Parameters der die Hoch- und Tieftemperaturphase miteinander verknüpft, ist eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung eines quantitativen Modells einer Phasenumwandlung. Da keine unmittelbare Beobachtung der Softmode in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ vorliegt, muß man die irreduzible Darstellung des Ordnungsparameters aus der Tieftemperaturphase bestimmen.

Die Ergebnisse der Strukturanalyse an Pulverproben (siehe Abschnitt 4.1.3.4.) ermöglichen keine eindeutige Zuordnung der Tieftemperatur-symmetrie. Das Fehlen von Überstrukturreflexen schließt jedoch eine Änderung der Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Hieraus folgt, daß das weiche Phonon am Γ -Punkt kondensiert. Aus den erlaubten Reflexen ergibt sich eine innenzentrierte Struktur, so daß sechs mögliche Raumgruppen für die Tieftemperaturphase von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ betrachtet werden müssen. Diese sechs Raumgruppen sind in Tabelle 5.2. zusammen mit den dazugehörigen irreduziblen Darstellungen der Softmode in der Punktgruppe O_h zusammengestellt.

Die raman-spektroskopischen Untersuchungen (Abschnitt 4.2.3.) zeigen, daß die geraden Phononen der Symmetrie Γ_1^+ , Γ_3^+ und Γ_5^+ am Phasenübergang nicht weich werden. Ein weiteres Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß die Inversionssymmetrie auch in der Tieftemperaturphase erhalten bleibt. Damit scheiden auch die Raumgruppen $I4mm$ und $I\bar{4}2$ aus. Die einzige verbleibende irreduzible Darstellung Γ_4^+ ist die der Oktaederrotation. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Rietveld-Analyse von Ihringer /51/.

Tabelle 5.2.: Mögliche irreduzible Darstellungen der Softmode für eine Kondensation am Γ -Punkt in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und dazugehörige Tieftemperatur-symmetrie. Andere als die aufgeführten Raumgruppen sind nicht mit den Röntgen- und Neutronenpulverspektren der Tieftemperaturphase vereinbar.

Irreduzible Darstellung der Softmode in O_h	Resultierende Raumgruppe der Tieftemperaturphase
Γ_1^+	$\text{Fm}3\text{m} - O_h$ Hochtemperaturphase
Γ_3^+	$14/\text{mmm} - D_{4h}^{17}$
Γ_4^+	$14/\text{m} - C_{4h}^5$
Γ_5^+	$1\text{mmm} - D_{2h}^{25}$
Γ_4^-	$14\text{mm} - C_4^9$
Γ_5^-	$1\bar{4}2 - D_{2d}^{11}$

Zum gleichen Ergebnis gelangt man mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen. Das Fehlen einer thermischen Hysterese der temperaturabhängigen Strukturparameter, z.B. des c/a -Verhältnisses und die Kontinuität der thermischen Ausdehnung /51/ lassen auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung schließen. Unter dieser Voraussetzung braucht man wegen der Erhaltung der Inversionssymmetrie für die Entwicklung der freien Energie im Rahmen der Landau-Theorie nur gerade Darstellungen berücksichtigen. Für die Punktgruppe O_h muß dabei die kubische Invariante in der Entwicklung verschwinden, was aber nur für die irreduzible Darstellung Γ_4^+ erfüllt ist /72/

Damit ist die für den Phasenübergang in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ verantwortliche Softmode eindeutig als die phasengleiche Rotation aller HoF_6 -Oktaeder um eine der vierzähligen Achsen identifiziert. Die große Ähnlichkeit der ramanspektroskopischen (Abb.2.17 und Abb.2.18) und elastischen (Abb.5.2.) Daten von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ lassen auch für die Tm-Verbindung die gleichen Symmetrieverhältnisse am Phasenübergang erwarten.

5.2. Quantitative Beschreibung des Phasenüberganges

Unter den Seltenerdhexafluoriden mit Elpasolithstruktur ist $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ die bisher am ausführlichsten untersuchte Verbindung. Die vorliegenden experimentellen Daten lassen daher ein quantitatives Modell des Phasenüberganges zu, auch wenn für einige der den Phasenübergang beschreibenden Parameter nur Näherungen gegeben werden können. Zur Beschreibung des Phasenüberganges wird ein phänomenologisches Landau-Modell benutzt.

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Softmode wird durch einen Satz dreifach entarteter Koordinaten für eine optische Mode, $\underline{Q} = (Q_1, Q_2, Q_3)$ beschrieben. Die Q_i sind die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellung Γ_4^+ in O_h , d.h. die Q_i beschreiben die Verschiebung der Fluorionen durch eine Drehung in der Ebene senkrecht zur x_i -Achse um den Winkel φ_i oder $-\varphi_i$. Die lineare Verschiebung Q_i ist mit dem Drehwinkel φ_i durch die Beziehung

$$Q_i = \frac{a}{4} \tan \varphi_i \quad (5.1.)$$

verknüpft. Die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle sei dabei mit a bezeichnet.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Softmode, der elastischen Konstanten und der Gitterkonstanten wird die freie Energiedichte unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen der Verzerrung (Strain) und dem Ordnungsparameter benutzt. Da die makroskopischen Verzerrungen die Symmetrie Γ_1^+ , Γ_3^+ und Γ_5^+ besitzen, existiert keine lineare

Kopplung zwischen Verzerrung und Ordnungsparameter, der ja die Symmetrie Γ_4^+ besitzt. Es werden daher nur die bilinearen Terme in der Entwicklung berücksichtigt. Die freie Energiedichte hat dann die Form /73,74/ :

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{1}{2} a(T) (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) + \frac{1}{4} b (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)^2 \\
 & + \frac{1}{2} c (Q_2^2 Q_3^2 + Q_3^2 Q_1^2 + Q_1^2 Q_2^2) \\
 & - g_A (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) \epsilon_1 - g_E (2Q_3^2 - Q_2^2 - Q_1^2) \epsilon_2 \\
 & - g_E (Q_1^2 - Q_2^2) \sqrt{3} \epsilon_3 - g_T (Q_2 Q_3 \epsilon_4 + Q_3 Q_1 \epsilon_5 + Q_1 Q_2 \epsilon_6) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} C_{\Gamma} \epsilon_{\Gamma}^2
 \end{aligned} \tag{5.2.}$$

wobei die symmetrieadaptierten elastischen Konstanten C_{Γ} und Verzerrungen ϵ_{Γ} durch

$$\begin{aligned}
 C_A &= (C_{11}^c + 2C_{12}^c) & C_E &= (C_{11}^c - C_{12}^c) & C_T &= C_{44}^c \\
 \epsilon_A &= \epsilon_1 = (e_1 + e_2 + e_3) / \sqrt{3} & \epsilon_T &= (\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6) = (e_4, e_5, e_6) / \sqrt{2} \\
 \epsilon_E &= (\epsilon_2, \epsilon_3) = ((2e_3 - e_1 - e_2), \sqrt{3}(e_1 - e_2)) / \sqrt{6}
 \end{aligned} \tag{5.3.}$$

gegeben sind. Der Index c bezeichnet die kubische Hochtemperaturphase. Alle Tensorelemente sind in der reduzierten Schreibweise dargestellt.

Ausgehend von diesen Ausdrücken läßt sich der Phasenübergang folgendermaßen beschreiben:

Aus den Röntgenpulvermessungen an $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ /51/ entnimmt man, daß am Phasenübergang keine Anomalie in der thermischen Ausdehnung auftritt. Daher ist die Kopplungskonstante zum Volumenanteil der Dehnung vernachlässigbar, d.h. man kann $g_A \approx 0$ setzen.

Unter der Annahme einer einzigen Richtung für die Drehachse der Fluoroktaeder, z.B. $\underline{Q} = (0,0,Q_s)$ erhält man aus der Stabilitätsbedingung $\partial F / \partial e_i = 0$ folgende Ergebnisse für die Dehnungen e :

$$\begin{aligned} e_1 = e_2 &= -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{g_E Q_s^2}{C_E} & e_3 &= \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{g_E Q_s^2}{C_E} \\ e_4 = e_5 = e_6 &= 0 \end{aligned} \quad (5.4.).$$

Mit Hilfe der Beziehung

$$e_3 - e_1 = \sigma = \frac{C}{a} - 1 \quad (5.5.)$$

läßt sich die Kopplungskonstante g_E folgendermaßen ausdrücken:

$$g_E = \frac{\sigma C_E}{\sqrt{6} Q_s^2} \quad (5.6.).$$

Für C_E wird der experimentelle Wert des elastischen Hintergrundes nach Gleichung 5.19. und Tabelle 5.4. eingesetzt, der die elastischen Konstanten ohne Wechselwirkung beschreibt.

Der Wert für σ/Q_s^2 kann den Röntgenmessungen von Ihringer /51/

entnommen werden. Diese Größe ändert sich im Temperaturbereich von 12 K bis 170 K etwa um 20%, für die Bestimmung von g_F wurde der Wert $\sigma/Q_s^2 = 3.34 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ benutzt. Damit erhält man für die Kopplungskonstante g :

$$g_F = 5.94 \cdot 10^{26} \text{ erg/cm}^5 .$$

Da die Softmode in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ experimentell nicht beobachtet werden konnte, läßt sich aus den bisher ermittelten Größen kein weiterer Parameter mehr bestimmen. Wenn man jedoch auf thermodynamische Größen zurückgreift, die mit dem Phasenübergang verknüpft sind, kann man die Landau-Parameter a und b aus der Entwicklung der freien Energie (Gl. 5.2.) bestimmen. In $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ erhält man für den Sprung der spezifischen Wärme am Phasenübergang $\Delta C_T = 2.26 \cdot 10^4 \text{ erg/Kcm}^3$ /75/. Aus der Beziehung

$$\Delta C_T = \frac{a'^2 T_c}{2b'} \quad (5.7.)$$

läßt sich das Verhältnis $a'^2/2b' = 1.33 \cdot 10^2 \text{ erg/K}^2\text{cm}^3$ bestimmen. Dabei ist a' mit dem Landau-Parameter a über die Gleichung

$$a = a(T) = a'(T - T_c) \quad (5.8.)$$

verknüpft. Die Parameter a' und b' selbst erhält man aus der Kombination der bisher bestimmten Größen mit der Softmodedefrequenz

$$\omega_3^2 = \frac{\partial^2 F}{M \partial Q_3^2} = \frac{a'(T - T_c)}{M} \quad (T > T_c)$$

$$(5.9.),$$

$$= \frac{2 a' b (T_c - T)}{M b'} \quad (T < T_c)$$

die aus den experimentell ermittelten Änderungen der elastischen Konstanten am Phasenübergang ermittelt werden kann. In Gl. (5.9.) ist M die Massendichte der an einer Schwingungsmode beteiligten Fluorionen $M = 16M_F/a^3$, und b' bezeichnet den durch die Wechselwirkung zwischen Strain und Softmode renormierten Koeffizienten $b' = b - 8g_F^2/C_F$.

Aus Gleichung (5.2.) erhält man die isothermen elastischen Konstanten durch Differenzieren der freien Energie nach den Dehnungen

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial e_i \partial e_j} \quad (5.10.).$$

Es ergeben sich für die tetragonale Phase daraus folgende elastische Konstanten:

$$C_{11}^t = C_{11}^c - D \quad C_{12}^t = C_{12}^c - D \quad C_{44}^t = C_{44}^c - E$$

$$C_{33}^t = C_{11}^c - 4D \quad C_{13}^t = C_{12}^c + 2D \quad C_{66}^t = C_{44}^c$$

$$(5.11.).$$

Die Größen D und E,

$$D = \frac{8g_E^2 Q_s^2}{3M \omega_3^2} \quad E = \frac{g_I^2 Q_s^2}{2M \omega_1^2} \quad (5.12.)$$

lassen sich direkt aus den in Abbildung 5.2. dargestellten experimentell bestimmten elastischen Konstanten entnehmen. Für Schallausbreitung in $\langle 1,1,0 \rangle$ Richtung und eine Gleichverteilung der drei möglichen Domänen in

der tetragonalen Phase ergeben sich die Änderungen der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten:

$$C_L^t = C_L^c - (D + \frac{4}{3}E) \quad C_E^t = C_E^c - 3D$$

$$C_T^t = C_T^c - \frac{2}{3}E \quad (5.13.)$$

wobei $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$ ist. Für Rb_2NaHoF_6 und Rb_2NaTmF_6 sind in Tabelle 5.3. die Werte der elastischen Konstanten bei Raumtemperatur sowie ihre Änderungen am Phasenübergang zusammengestellt. Die Änderungen der elastischen Konstanten bei T_c sind auf den erwähnten elastischen Hintergrund bezogen.

Tabelle 5.3.: Elastische Konstanten bei 300 K und Änderung der elastischen Konstanten am Phasenübergang D, E (Gl. 5.12.) für Rb_2NaHoF_6 und Rb_2NaTmF_6 . Alle Werte sind in 10^{11} erg/cm³ angegeben.

	Rb_2NaHoF_6	Rb_2NaTmF_6
C_{11}	5.445	5.570
C_{12}	1.737	1.575
C_{44}	1.770	1.811
$(C_{11} - C_{12})/2$	1.854	1.998
$(C_{11} + 2C_{12})/3$	2.973	2.907
$2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$	0.955	0.906
D	0.533	0.391
E	0.512	0.443

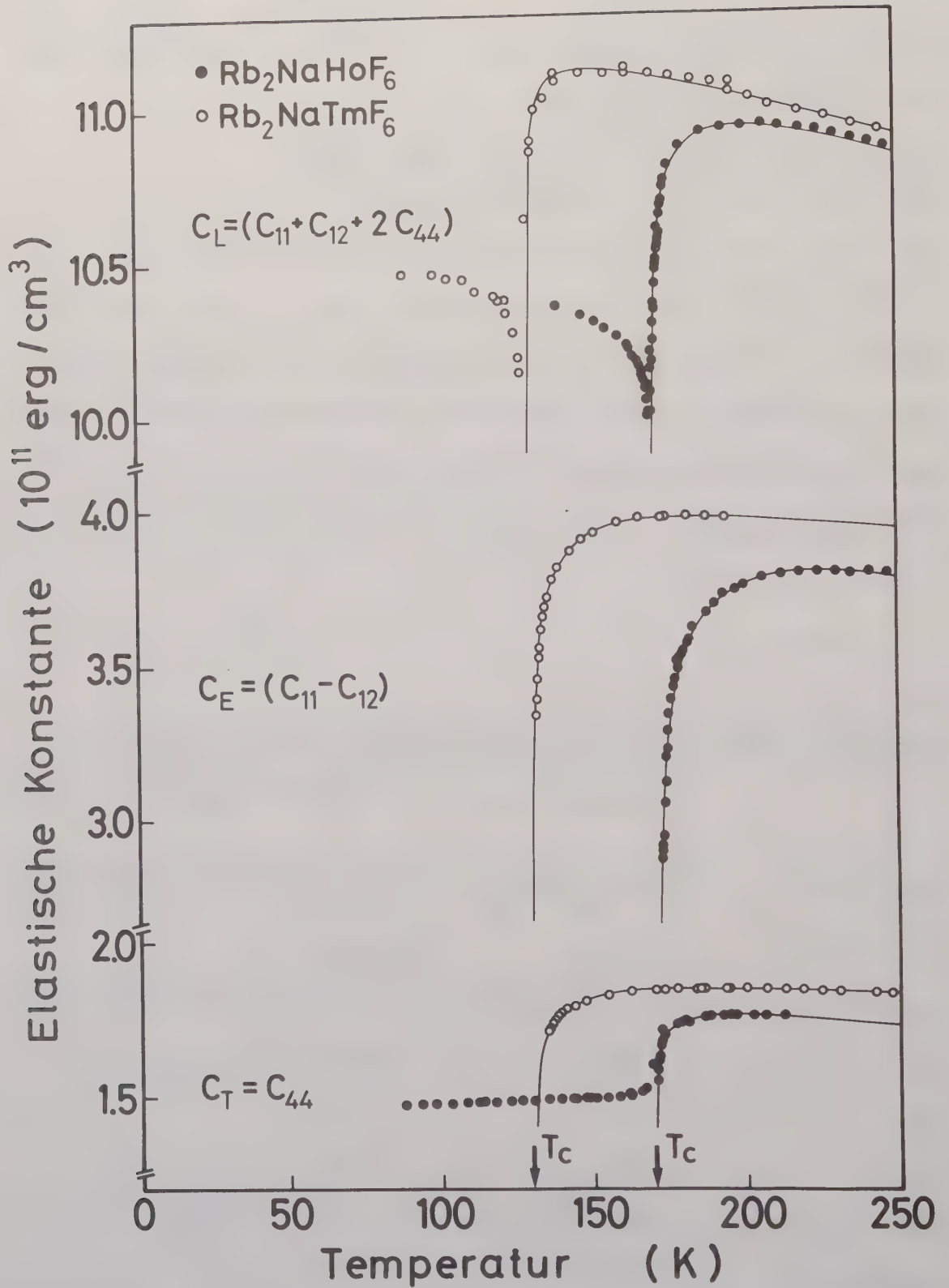


Abb.5.2.: Temperaturabhängige elastische Konstanten von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ (volle Kreise) und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ (leere Kreise). Die durchgezogene Linie entspricht Werten, die nach dem im Abschnitt 5.3. diskutierten Modell berechnet wurden.

Das hier diskutierte Modell vernachlässigt den Einfluß der Domänenwände auf die Änderung der Schallgeschwindigkeit. Da außerdem keine unabhängige Beobachtung der Softmode vorliegt, kann man die Kopplungskonstanten auch nicht direkt aus den Änderungen der elastischen Konstanten bei T_c bestimmen und so den Einfluß der Domänenwandstreuung berücksichtigen. Damit kann das verwendete Modell nur eine Abschätzung der Größenordnung der Landau-Parameter liefern.

Der Sprung in den elastischen Konstanten bei T_c läßt sich jedoch auch mit dem Verhältnis $a^2/2b^1$ aus der Messung der spezifischen Wärme /75/ und dem Wert von $a^1/b^1 = 2.60 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{K}$ aus der Temperaturabhängigkeit des Oktaederrotationswinkels ϕ /51/ bestimmen. Der daraus gewonnene Wert von

$$D = 0.567 \cdot 10^{11} \text{ erg/cm}^3$$

ist im Rahmen des benutzten Modells in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert von $D = 0.533 \cdot 10^{11} \text{ erg/cm}^3$. Aufgrund dieser Übereinstimmung ist eine Angabe der Landau-Parameter a und b gerechtfertigt. Für einen mittleren Wert von

$$D = 0.55 \cdot 10^{11} \text{ erg/cm}^3$$

erhält man für $T < T_c$:

$$a = 5.38 \cdot 10^{22} \text{ erg/Kcm}^5$$

$$b = 8.56 \cdot 10^{42} \text{ erg/cm}^7$$

$$b^1 = 2.07 \cdot 10^{42} \text{ erg/cm}^7$$

und

$$\nu_3 = 4.1 \sqrt{(T_c - T)} \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Abschätzung liefert einen Wert für die Frequenz der Softmode $\nu_3(T)$, der mit den in Abschnitt 4.2. beschriebenen ramanspektroskopischen Methoden zumindest für $T < 140$ K nachzuweisen sein sollte. Ramanbanden mit kleineren Energien als die der Gittermode bei 75 cm^{-1} werden jedoch nicht beobachtet. Eine überdämpfte Softmode ist nicht kompatibel mit dem im folgenden Abschnitt diskutierten Modell, das die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in der paraelastischen Phase ($T > T_c$) beschreibt. Für eine eindeutige Bestimmung der Softmodedefrequenz sind weitere experimentelle Untersuchungen, z.B. mit inelastischer Neutronenstreuung, notwendig.

Desweiteren läßt sich aus den elastischen Konstanten die Debye-Temperatur θ_D bestimmen /76/. Man erhält bei für beide Verbindungen, $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$, den gleichen Wert von

$$\theta_D = 250 \text{ K.}$$

Die aus einer Rietveld-Anpassung gewonnenen Werte /51/ zeigen keine Übereinstimmung mit den aus der Debye-Temperatur berechneten Debye-Waller Faktoren. Die Debye-Waller Faktoren aus diesen Röntgenmessungen sind jedoch reine Anpaßparameter und besitzen daher nur einen geringen physikalischen Wert.

5.3. Elastisches Verhalten in der paraelastischen Phase

Das im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Modell, die Kopplung von Ordnungsparameter und elastischer Verzerrung, führt zu einer sprunghaften Änderung der elastischen Konstanten am Phasenübergang. Für $T < T_c$ bilden sich Domänen. Die Domänenwandstreuung ist nur schwach temperaturabhängig, so daß die Form der Anomalie in den elastischen Konstanten davon nicht beeinflußt wird. Experimentelle Beobachtungen in SrTiO_3 /77/ bestätigen dies.

Die elastischen Konstanten von $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ (Abb.5.2.) zeigen jedoch keine ausgeprägte Stufe bei $T = T_c$, vielmehr ein Softening der elastischen Konstanten über einen Temperaturbereich von etwa 60 K oberhalb T_c . Für ein solches Verhalten muß eine anharmonische Kopplung zwischen Ordnungsparameter und Strain in Betracht gezogen werden. Ursache für die Abnahme der elastischen Konstanten in diesem Bereich ($T > T_c$, keine Domänenbildung) sind die Fluktuationen im Ordnungsparameter.

Für die Hexahalometallate A_2MX_6 haben Höck et al. /78/ ein Modell für die elastischen Konstanten in der paraelastischen Phase entwickelt, das auf die hier untersuchten Elpasolithe übertragbar ist. Ausgehend von einem Hamiltonoperator der die gleiche Form wie die Entwicklung der freien Energiedichte in Gleichung (5.2.) hat und unter Berücksichtigung der Fluktuationen des Ordnungsparameters erhält man in diesem Modell für die renormierten elastischen Konstanten

$$\hat{C}_r = C_r - g_r^2 \chi_r^{(2)} \Big|_{\epsilon=0} \quad (5.14.).$$

Dabei ist g_T die im letzten Abschnitt diskutierte Kopplungskonstante und $\chi_{\alpha\beta}^{(2)}$ der "zero-field respons". Für die inverse Suszeptibilität $\chi_{\alpha\beta}^{-1}$ gilt in Molekularfeld-Näherung bei Annahme eines Debye-Spektrums um $q = 0$:

$$\chi_{\alpha\beta}^{-1}(q) = \left[M\omega_{\alpha}^2(T) + \Delta_{\alpha}^2 \left(\frac{q}{q_D} \right)^2 \right] \delta_{\alpha\beta} \quad (5.15.),$$

dabei ist ω_{α} die Softmodelfrequenz für $T > T_c$, d.h. $M\omega_{\alpha}^2 = a(T - T_c)$. Für die elastische Konstante mit Γ_3^+ -Symmetrie ergibt sich:

$$C_E(T) = C_E - 4k_B T g_E^2 \frac{N}{V} \sum_{\underline{q}} \chi_{xx}^2(q) + \chi_{yy}^2(q) + \chi_{zz}^2(q) \quad (5.16.).$$

Ersetzt man die Summation in Gleichung (5.16.) durch eine Integration erhält man für $M\omega_3^2 \ll \Delta_3^2$:

$$C_E(T) = C_E - \frac{3\pi k_B N g_E^2}{\sqrt{a} \Delta_3^3 V} \sqrt{\frac{T}{T - T_c}} + O(T) \quad (5.17.).$$

Einen Beitrag zur Abnahme der elastischen Konstanten für $T > T_c$ liefert nur der zweite Term in Gleichung (5.17.). Setzt man hier die Werte von g_E und a aus dem Abschnitt 5.2. ein, so bleibt als einzige unbekannte Größe der Parameter Δ_3 , der aus der Anpassung an die experimentellen elastischen Konstanten bestimmt werden kann..

Für die Elpasolithe Rb_2NaHoF_6 und Rb_2NaTmF_6 erhält man für die elastischen Konstanten C_E und C_T die gleiche Temperaturabhängigkeit. Berücksichtigt man einen elastischen Hintergrund der Form

$$C_r^o = C_r^b - m_r T \quad (5.18.)$$

so bestimmt die Beziehung

$$C_r(T) = C_r^0 - A_r \sqrt{\frac{T}{T - T_c}} \quad (5.19.)$$

den temperaturabhängigen Verlauf der elastischen Konstanten. Die durchgezogene Kurve in Abbildung 5.2. ist mit den in Tabelle 5.4. zusammengestellten Parametern aus Gleichung (5.19.) berechnet. Die Übereinstimmung zwischen dieser Anpassung und den experimentellen Werten ist ausgezeichnet.

Desweiteren läßt sich die Übereinstimmung von Modell und Experiment am Verhältnis der Anpaßparameter für die verschiedenen elastischen Moden überprüfen. Da man die Kopplung an die Volumenänderung vernachlässigen kann ($g_A = 0$), hängt die elastische Konstante C_L nur noch von den Konstanten C_E und C_T ab. Damit läßt sich der berechnete Wert A_L^* :

$$A_L^* = \frac{1}{3} A_E + 2 A_T \quad (5.20.)$$

mit dem dazugehörigen Anpaßparameter vergleichen (Tabelle 5.4.). Während im Falle des Rb_2NaHoF_6 eine recht gute Übereinstimmung erzielt wird, erhält man für Rb_2NaTmF_6 größere Abweichungen zwischen den Werten von A_L und A_L^* . Diese Unterschiede sind auf unzureichende elastische Daten der C_{44} -Mode im Bereich des Phasenübergangs zurückzuführen.

Tabelle 5.4.: Werte der Anpaßparameter für Gleichung (5.19).
 C in 10^{11} erg/cm³, m in 10^{11} erg/Kcm³ und
 A in 10^{11} erg/K^{1/2}cm³. A_L^* wird aus Gleichung
(5.20.) bestimmt.

	Rb ₂ NaHoF ₆	Rb ₂ NaTmF ₆	Elastische Konstante
C_L^b	11.748	11.658	
m_L	0.00291	0.00266	C_L
A_L	0.00641	0.00406	
A_L^*	0.0080	0.0124	
C_E^b	4.713	4.397	
m_E	0.00212	0.00096	$C_{11} - C_{12}$
A_E	0.01450	0.00982	
C_T^b	2.020	2.040	
m_T	0.00099	0.00041	C_{44}
A_T	0.00159	0.00457	

Aus dem Fluktuationsparameter Δ_3 , der sich nach Gleichungen (5.17.) und (5.19.) aus dem Anpassparameter A_E bestimmen läßt, ergibt sich in dem verwendeten Debye-Modell die Frequenz des weichen Phonons für $q = q_0$ und $T = T_c$:

$$\nu_{3-D}(q_0) = \frac{\Delta_3}{2\pi c \sqrt{M}} \quad (5.21.).$$

Setzt man den experimentellen Wert von Δ_3^2 ein,

$$\Delta_3^2 = 1.57 \cdot 10^{26} \text{ erg/cm}^5,$$

erhält man für $\nu_3(\underline{q}_0)$:

$$\nu_3(\underline{q}_0) = 77.7 \text{ cm}^{-1}.$$

Für eine realistischere Phononendispersion mit $\omega \propto (1 - \cos qa)$ wird die Maximalfrequenz dieses Phonons gegenüber dem Wert $\nu_3(\underline{q}_0)$ um den Faktor $2(3\pi^2)^{-1/3}$ reduziert und es ergibt sich für $\nu_3(\pi/a)$:

$$\nu_3(\pi/a) = 50.2 \text{ cm}^{-1}.$$

Da der Fluktuationsparameter Δ_3 als temperaturunabhängig angenommen wird, ergibt sich in diesem Modell, daß das weiche Phonon am Zonenrand für $T > T_c$ die gleiche Temperaturabhängigkeit wie am Γ -Punkt besitzt. Die temperaturabhängige Softmodelfrequenz hat nach Gleichung (5.9.) den Wert:

$$\nu_3(0) = 1.44\sqrt{T - T_c} \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Abschätzungen können aufgrund des verwendeten einfachen Modells nur grobe Näherungen für die Phononendispersion und deren Temperaturabhängigkeit sein. Die erzielten Ergebnisse sollen daher im folgenden Abschnitt durch einen Vergleich mit strukturell verwandten Systemen überprüft werden.

5.4. Vergleich mit strukturell verwandten Systemen

Eine eindeutige Aussage über die Abhängigkeit der Softmode von Temperatur und Wellenvektor erhält man mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung. Solche Untersuchungen sind bisher jedoch nur an wenigen für einen Vergleich mit $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ in Frage kommenden Verbindungen durchgeführt worden, und zwar für K_2ReCl_6 /79/, $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ /13/ und $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ /12/. Die Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung und soweit vorhanden die für die Oktaederrotation berechneten Dispersionskurven dieser Verbindungen sind in Abbildung 5.3. dargestellt.

Die Verbindung K_2ReCl_6 ist ein Vertreter der Hexahalometallate, besitzt also gleiche Raumgruppensymmetrie wie $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ in der Hochtemperaturphase. Die in K_2ReCl_6 beobachtete Softmode am Γ^- -Punkt, die bei $T_{c1} = 111$ K kondensiert, besitzt die gleiche Symmetrie wie in den untersuchten Elpasolithen. In K_2ReCl_6 tritt jedoch im Gegensatz zu $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ in der tetragonalen Phase ein weiterer Phasenübergang auf, der unmittelbar auf den ersten folgt ($T_{c2} = 103$ K). Dieser zweite Phasenübergang wird durch eine Kondensation des gleichen Phonons, diesmal jedoch am X-Punkt ausgelöst.

Die für die Verbindung K_2ReCl_6 durchgeführten gitterdynamischen Rechnungen /72/ führen zu einer Energie der Rotationsmode am Zonenrand von etwa 65 cm^{-1} bei Raumtemperatur. Dies stimmt mit dem entsprechenden Modellwert $\Gamma_3(\pi/a)$ in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ gut überein. Aus der experimentellen Dispersionskurve des Γ_4^+ -Phonons in K_2ReCl_6 /79/

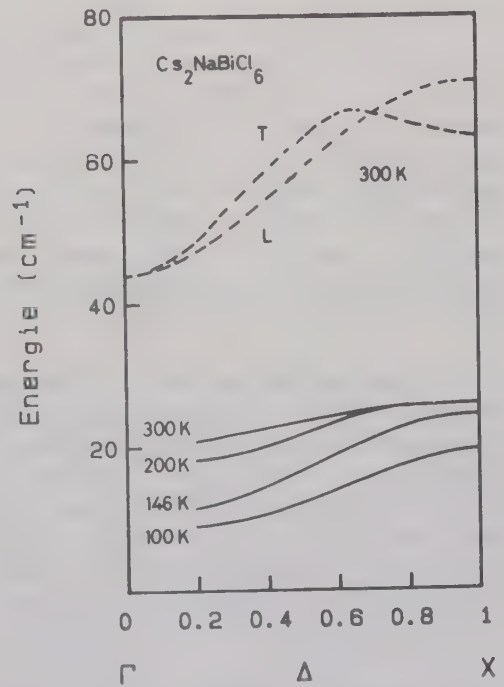
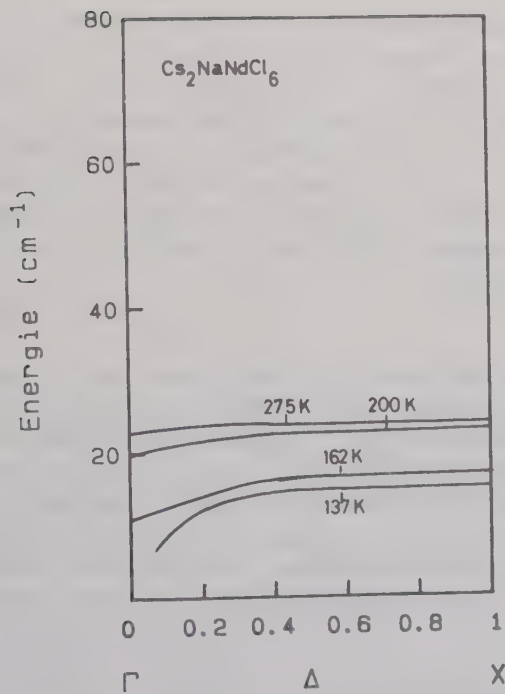
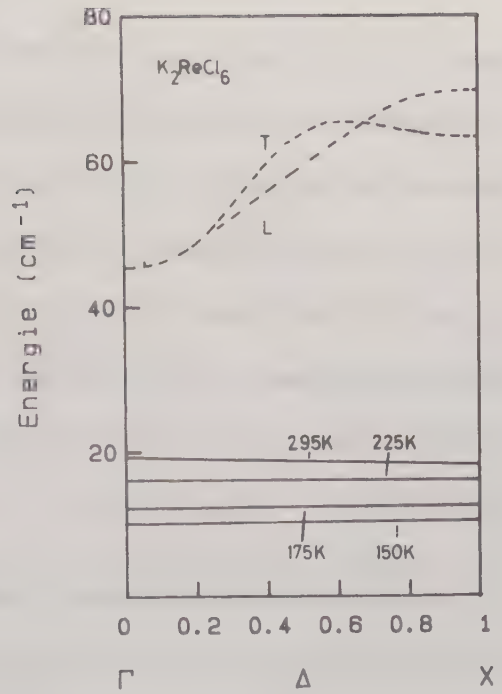
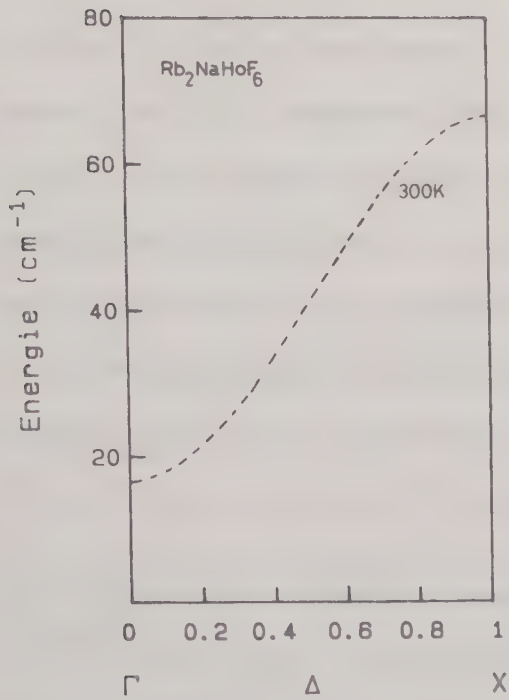


Abb.5.3.: Phonondispersion der Oktaederrotation in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ /diese Arbeit/, K_2ReCl_6 /72,79/, $\text{Cs}_2\text{NaNbCl}_6$ /13/ und $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ /12/.
 ---- berechnete Werte — experimentelle Werte

ergibt sich dagegen ein kleinerer Wert von etwa 20 cm^{-1} für die Phononfrequenz am Zonenrand bei 295 K. Die Softmodelfrequenz ist in dieser Verbindung zumindest für $T < 300 \text{ K}$ nicht q -abhängig. Daher kann dieses Phonon bei geringfügiger Temperaturänderung an unterschiedlichen Stellen in der Brillouinzone kondensieren. In $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ tritt unterhalb des Phasenüberganges am L -Punkt bei 170 K zumindest bis 12 K kein weiterer Phasenübergang mehr auf. Hier erwartet man daher eine etwas größere Dispersion.

Bei den beiden Elpasolithverbindungen $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ und $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ wird der strukturelle Phasenübergang ebenfalls durch eine Kondensation des L_4^+ -Phonons ausgelöst, und zwar bei $T_c = 137 \text{ K}$ für $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ /13/ und $T_c = 98 \text{ K}$ für $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ /12/.

Die Energien der Softmode am Zonenrand dieser Verbindungen sind mit 24 cm^{-1} für $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ und 25 cm^{-1} für $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ vergleichbar mit dem Wert für K_2ReCl_6 . Die Elpasolithe zeigen erwartungsgemäß eine stärkere Dispersion als der Vertreter der Hexahalometallate, die darüber hinaus bei Annäherung an den Phasenübergang zunimmt.

Das Softening des L_4^+ -Phonons am Zentrum der Brillouinzone bei den Elpasolithen entspricht einer Wechselwirkung mit großer Reichweite. Damit ist auch die Molekularfeld-Näherung in Gleichung 5.15. gerechtfertigt. Im Gegensatz dazu ist die Phonondispersion des Hexahalometallats K_2ReCl_6 nicht q -abhängig, d.h. hier liegt eine Wechselwirkung mit kurzer Reichweite vor. Die Übereinstimmung zwischen der nach dem in Abschnitt 5.3. diskutierten Modell berechneten Temperaturabhängigkeit und dem experimentell ermittelten Verhalten der elastischen Konstanten ist daher für $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ besser als z.B. für K_2SnCl_6 /78/.

Bei allen drei zum Vergleich mit $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ herangezogenen Verbindungen nimmt die Energie der Rotationsschwingung am Γ -Punkt zumindest für $T \gg T_c$ nicht wesentlich stärker ab als am Zonenrand. Die Temperaturunabhängigkeit des Fluktuationsparameters für das im Abschnitt 5.3. vorgestellte Modell für $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ ist daher eine brauchbare Näherung. Die aus Gleichung (5.9.) bestimmte Temperaturabhängigkeit der Softmode für $T > T_c$, $\nu_3 = 1.44 \sqrt{(T - T_c)} \text{ cm}^{-1}$ findet man bei den Vergleichssubstanzen ebenfalls wieder. Hier liegen die entsprechenden experimentell ermittelten Werte weniger als 20% über dem Modellparameter für $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$.

Der aus der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in der paraelastischen Phase abgeschätzte Wert für die Energie der Softmode am Zonenrand für $T = T_c$ ist mit etwa 50 cm^{-1} jedoch zwei- bis dreimal größer als der entsprechende experimentell ermittelte Wert der Vergleichssubstanzen K_2ReCl_6 , $\text{Cs}_2\text{NaNdCl}_6$ und $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$. Die berechneten Dispersionskurven für K_2ReCl_6 /72/ und $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ /12/ ergeben gegenüber den experimentellen Daten ebenfalls einen zwei- bis dreimal höheren Wert.

Dieser Vergleich zeigt, daß das zur Beschreibung des strukturellen Phasenüberganges in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ verwendete Modell nicht nur spezielle experimentelle Ergebnisse dieser Verbindung wiedergibt. Die Resultate der Modellrechnung fügen sich vielmehr nahtlos in die bereits vorliegenden Untersuchungen verwandter Verbindungen ein.

Ein Vergleich der strukturellen Eigenschaften innerhalb der Seltenerd-Fluor-Elpasolithe muß sich auf die wenigen bisher vorliegenden Ergebnisse elastischer Röntgen- und Neutronenstreuexperimente beschränken, da inelastische Streuexperimente bisher nicht durchgeführt wurden. Neben

der Verbindung Cs_2KHoF_6 , bei der ebenfalls ein Phasenübergang ($T_c = 150 \text{ K}$) mit einer weichen Oktaederrotation am Γ -Punkt beobachtet wird /80/, zeigt $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ eine möglicherweise dem K_2ReCl_6 ähnliche Sequenz zweier Phasenübergänge ($T_{c1} = 261 \text{ K}$, $T_c = 201 \text{ K}$) /81/. Inelastische Neutronenstreuexperimente an den Seltenerd-Fluor-Elpasoliten wären eine wertvolle Hilfe für ein tieferes Verständnis der diskutierten strukturellen Phasenumwandlungen. Insbesondere ließe sich mit dieser Untersuchungsmethode die Softmode direkt beobachten.

Schließlich sei noch auf den kürzlich beobachteten Phasenübergang in $\text{Cs}_2\text{NaHoF}_6$ /82/ hingewiesen. Hier wird eine quadrupolare Ordnung bei $T_c = 393 \text{ mK}$ nachgewiesen, die als kooperativer Jahn-Teller Effekt interpretiert wird.

6. Zusammenfassung

Festkörperphysik und Materialforschung sind zwei sich gegenseitig stimulierende Forschungsgebiete. So besitzen neue Substanzen häufig auch neue, physikalisch interessante Eigenschaften und für viele festkörperphysikalische Fragestellungen sind spezielle Materialien notwendig, für die oft erst ein Herstellungsverfahren entwickelt werden muß. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich sowohl mit der Herstellung als auch mit physikalischen Eigenschaften der Alkali-Seltenerdhexafluoride mit Elpasolithstruktur und stellt somit einen Beitrag zu beiden Forschungsgebieten dar.

Ein großes Problem bei diesen Verbindungen wie bei vielen anderen Fluoriden auch, ist die Substitution von Fluor durch Sauerstoff und OH-Ionen, die besonders die optischen, aber auch die strukturellen Eigenschaften verändern kann. Daher müssen bei der Herstellung von Einkristallen dieser Seltenerdhexafluoride aus der Schmelze fluorhaltige Atmosphären verwendet werden. Diese fluorhaltigen Atmosphären stellen sehr hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der für die Apparaturen eingesetzten Werkstoffe.

Neben einer Bridgman-Apparatur aus Platin, geeignet für die Verwendung von HF als Fluorspender, wurde eine Czochralski-Apparatur konstruiert und aufgebaut, die sogar mit einer F_2 -haltigen Atmosphäre betrieben werden kann. Nur der Einsatz spezieller Werkstoffe wie Monel 400 und KALREZ hat dies ermöglicht. Monel ist eine hochkorrosionsfeste und kostengünstige Nickel-Kupfer-Legierung, KALREZ ein auch gegen HF und Fluor beständiges Fluorelastomer.

Die Seltenerd-Fluor-Elpasolithe erfüllen die Annahmen für das physikalisch einfache Punktladungsmodell oder das rigid ion Modell besonders gut. Die große Elektronegativität und die geringe Polarisierbarkeit des Fluorions sind die Ursachen dafür. Außerdem führt dies zu einem ausgeprägten ionischen Bindungscharakter. Wegen der ähnlichen Elektronenkonfiguration und der geringen Größenänderung der Seltenerd-ionen ergibt sich daraus eine enge chemische und strukturelle Verwandtschaft innerhalb der Seltenerd-Fluor-Elpasolithe.

Die Strukturanalyse der nach dem Bridgman-Verfahren hergestellten Holmiumverbindungen und der Vergleich mit entsprechenden Literaturdaten anderer Seltenerfluoride ergibt:

1. Der Existenzbereich der Seltenerd-Fluor-Elpasolithe bestimmt sich aus dem Radienverhältnis der beteiligten Kationen.
2. Der ebenfalls aus den Radien der beteiligten Ionen berechnete Toleranzfaktor für die Elpasolithstruktur unterscheidet darüber hinaus die kubische Elpasolithstruktur von anderen Strukturen dieser Verbindungen.
3. Die enge Verwandtschaft zwischen den Alkali-Seltenerdhexafluoriden mit Elpasolithstruktur ermöglicht es, sich eine Modells substanz herauszusuchen und viele physikalische Eigenschaften an dieser Verbindung zu untersuchen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der strukturellen Phasenumwandlung in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$, die typisch für die gesamte Struktur-

familie ist. Eine eindeutige Aussage über die Symmetrie der Softmode in $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ ergibt sich aus der Kombination der Ramanstreuung mit der Neutronen- und Röntgenstrukturanalyse. Der strukturelle Phasenübergang wird durch die phasengleiche Rotation der Fluoroktaeder um eine vierzählige Achse der kubischen Struktur ausgelöst. Aus diesen Ergebnissen läßt sich ein quantitatives Landau-Modell für einen Phasenübergang zweiter Ordnung entwickeln, das die Anomalie der elastischen Konstanten am Phasenübergang gut beschreibt. Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in der paraelastischen Hochtemperaturphase wird durch ein erweitertes Modell, das die Fluktuationen des Ordnungsparameters berücksichtigt, bestimmt. Dieses Modell liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit dem beobachteten Verlauf der elastischen Konstanten oberhalb T_c . Obwohl ein quantitatives Modell nur für $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ vorliegt, ergibt sich aufgrund der qualitativ vergleichbaren Resultate für $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ der gleiche Mechanismus des Phasenübergangs.

Neben dem in dieser Arbeit untersuchten strukturellen Phasenübergang kennt man bei den Seltenerd-Fluor-Elpasolithen auch Phasenübergänge eines anderen Typs, etwa ein Softening der Oktaederrotation am Rand der Brillouinzone oder einen kooperativen Jahn-Teller Effekt. Die enge Verwandtschaft innerhalb der Seltenerd-Fluor-Elpasolithe sollte es ermöglichen den Übergang zwischen den unterschiedlichen Phasenübergängen durch Variation der ionischen Konstituenten systematisch zu untersuchen.

Eine weitere interessante Fragestellung ist die Bestimmung der Kristallfeldzustände der dreiwertigen Seltenerdionen. Die in dieser Hinsicht besonders leistungsfähigen optischen Untersuchungsmethoden wie Ramanspektroskopie oder Infrarotabsorption sind wegen der vorhandenen Inversionssymmetrie auf dem Platz des Seltenerdions nicht möglich. Hier

wäre die Symmetrierniedrigung durch äußere Felder, etwa durch ein elektrisches Feld oder durch uniaxialen Druck, eine geeignete Methode zur Untersuchung der Kristallfeldaufspaltung .

Die Seltenerd-Fluor-Elpasolithe können damit als Modellsubstanz par excellence für das Studium struktureller Phasenübergänge und der elektronischen 4f-Zustände der dreiwertigen Seltenerdionen im Kristallfeld angesehen werden.

Literaturverzeichnis:

1. F.H.Spedding: Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, K.A.Gschneidner und L.Eyring (Hrsg.), Vol.1, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1978
2. A.F.Hollemann und E.Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin 1964
3. L.Eyring: Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, K.A.Gschneidner und L.Eyring (Hrsg.), Vol.3, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1979
4. J.E.Powell: Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, K.A.Gschneidner und L.Eyring (Hrsg.), Vol.3, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1979
5. B.J.Beaudry: Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, K.A.Gschneidner und L.Eyring (Hrsg.), Vol.1, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1978
6. Goldschmidt informiert 4/75, Th.Goldschmidt AG, Essen 1975
7. K.Tagaki und M.Ishii: J.Crystal Growth 40 (1977) 1
8. K.Tanimura, M.D.Shinn, W.A.Sibley, M.G.Drexhage und R.N.Brown: Phys.Rev.B 30 (1984) 2429
9. O.Greis und J.M.Hascke: Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, K.A.Gschneidner und L.Eyring (Hrsg.), Vol.5, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1982
10. G.Meyer: Prog.Solid State Chem. 14 (1982) 141
11. E.Bucher, H.J.Guggenheim, K.Andres, G.W.Hull Jr. und A.S.Cooper: Phys.Rev.B 10 (1974) 2945
12. F.Prokert und K.S.Aleksandrov: phys.stat.sol.(b) 124 (1984) 503
13. G.P.Knudsen: Solid State Commun. 49 (1984) 1045
14. R.Takke und W.Assmus: J.Crystal Growth 49 (1980) 97
15. W.Assmus und N.R.Whippey: Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983) 716
16. J.R.Carruthers: Treatise on Solid State Chemistry, N.B.Hannay (Hrsg.), Vol. 5, Plenum Press, New York 1975
17. J.A.Burton, R.C.Prim und W.P.Slichter: J.Chem.Phys. 21 (1953) 1987
18. K.A.Jackson: Treatise on Solid State Chemistry, N.B.Hannay (Hrsg.), Vol. 5, Plenum Press, New York 1975
19. H.J.Guggenheim: J.Appl.Phys. 34 (1963) 2482

20. P.J.Walker: J.Crystal Growth 49 (1980) 77
21. DECHEMA-Werkstoff-Tabelle / Chemische Beständigkeit, D.Behrens (Hrsg.), DECHEMA, Frankfurt am Main 1983
22. R.E.Thoma, H.Insley und G.M.Herbert: Inorg.Chem. 5 (1966) 1222
23. R.E.Thoma, G.D.Brunton, R.A.Penneman und T.K.Keenan: Inorg.Chem. 9 (1970) 1096
24. I.B.Shaimuradov, L.P.Reshetnikova und A.V.Novoselova: Russ.J. Inorg.Chem. 20 (1975) 604
25. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Teil C3 Springer Verlag New York, 8. Auflage 1976
26. S.Aléonard, O.Gonzalès, M.F.Gorius und M.Th.Roux: Mat.Res.Bull. 10 (1975) 1185
27. S.Aléonard, M.F.Gorius und M.Th.Roux: Mat.Res.Bull. 17 (1982) 1251
28. Metals Reference Book, C.J.Smithells (Hrsg.), 5.Auflage Butterworth, London 1976
29. Der Sauerstoffgehalt wurde von der Firma W.C.Heraeus, Hanau, bestimmt
30. Die LAMMA-Spektren wurden bei der Firma Leybold-Heraeus, Köln, aufgenommen
31. O.Greis: Z.anorg.allg.Chem. 430 (1977) 175
32. Z.B.Goldschmidt: Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, K.A.Gschneidner und L.Eyring (Hrsg.), Vol.1, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1978
33. R.D.Shannon und C.T.Prewitt: Acta Cryst. B25 (1969) 925
34. R.E.Thoma: Inorg. Chem. 1 (1962) 220
35. R.E.Thoma: Revue De Chimie Minerale 10 (1973) 363
36. G.A.Bukhalova und E.P.Babaeva: Zh.Neorgan.Khim. 11(3) (1966) 624; Russ.J.Inorg.Chem. (1966) 339 (Engl. übers.)
37. G.A.Bukhalova, E.P.Babaeva und T.M.Khliyan: Zh.Neorgan.Khim. 10(9) (1965) 2127; Russ.J.Inorg.Chem. (1965) 1159 (Engl. übers.)
38. B.S.Zhakarova, L.P.Reshetnikova und A.V.Novoselova: Dokl.Akad. Nauk.SSSR 216 (1974) 1302; Dokl.Chem.Proc.Acad.Sci.USSR 216 (1974) 451, (Engl. übers.)
39. M.Labeau, S.Aléonard, A.Vedrine, R.Boutonnet und J.C.Cousseins: Mat.Res.Bull. 9 (1974) 615
40. E.I.Ardashnikova, M.P.Borzenkova und A.V.Novoselova: Izvestya Akademii Nauk SSSR Neorganicheski Materialy 10 (1974) 1632 (Engl. übers.)

41. A.Vedrine, R.Boutonnet, R.Sabatier und J.-C.Cousseins: Bulletin de la Societe Chimique de France 3-4 (1975) 445
42. S.Aléonard und C.Pouzet: J.Appl.Cryst. 1 (1968) 113
43. D.Babel: Z.anorg.allg.Chem. 369 (1969) 117
44. D.Babel, R.Hägele, G.Pausewang und F.Wall: Mat.Res.Bull. 8 (1973) 1371
45. G.Meyer und E.Dietzel: Rev.Chim.Min. 16 (1979) 189
46. B.Lüthi: Dynamical Properties of Solids, G.K.Horton, A.A.Maradudin (Hrsg.), Vol.3, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1980
47. E.Prince: Mathematical Technics in Crystallography and Materials Science, Springer Verlag, New York 1982
48. E.R.Wölfel: Theorie und Praxis der Röntgenfeinstrukturanalyse, Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig 1975
49. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III UND IV, The Kynoch Press, Birmingham 1962 und 1973
50. H.M.Rietveld: J.Appl.Cryst. 2 (1969) 65
51. J.Ihringer: Solid State Commun. 41 (1982) 525
52. H.P.Klug und L.E.Alexander: X-Ray-Diffraction Procedures, J.Wiley & Sons, New York 1954
53. A.Axmann: HMI-Report B 257 (1978)
A.Axmann: Position Sensitive Detection of Thermal Neutrons, P.Convert und J.B.Forsyth (Hrsg.), Academic Press, London 1983
54. P.Lecyer: Revue Technique Thomson-CSF 9
55. N.A.Pratten: J.Mat.Sci. 16 (1981) 1737
56. A.de Kozak, M.Samouel und A.Chretien: Rev.Chim.Min. 10 (1973) 259
57. A.Vedrine, R.Boutonnet und J.C.Cousseins: C.R.Acad.Sc.Paris 277 (1973) 1129
58. E.J.Veenendaal, H.B.Brom und J.Ihringer: Physica 114B (1982) 31
59. W.Hayes und R.Loudon: Scattering of Light by Crystals, J.Wiley & Sons, New York 1978
60. A.Kiel und S.P.S.Porto: J.Mol.Spectr. 32 (1969) 458
61. S.P.S.Porto: Light Scattering in Solids, G.B.Wright (Hrsg.), Springer Verlag, New York 1969

62. W.G.Fatelev, F.R.Dollish, N.T.McDevitt und F.F.Bentley: Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations. J.Wiley & Sons. New York 1972
63. R.Becker, A.Lentz und W.Sawodny: Z.anorg.allg.Chem. 420 (1976) 210
64. G.F.Koster, J.O.Dimmock, R.G.Wheeler und H.Statz: Properties of the Thirty-Two Point Groups. M.I.T. Press, Cambridge (Massachusetts) 1963
65. K.R.Lea, M.J.M.Leask und W.P.Wolf: J.Phys.Chem.Solids 23 (1962) 1381
66. C.A.Morrison, R.P.Leavitt und D.E.Wortman: J.Chem.Phys. 73 (1980) 2580
67. B.D.Dunlap und G.K.Shenoy: Phys.Rev. B12 (1975) 2716
68. M.V.Hoehn und D.G.Karraker: J.Chem.Phys. 60 (1974) 393
69. T.R.Faulkner, J.P.Morley, F.S.Richardson und R.W.Schwartz: Molec.Phys. 40 (1980) 1481
70. C. A. Morrison und R. P. Leavitt: Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, K.A.Gschneidner und L.Eyring (Hrsg.), Vol.5, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1982
71. M.H.Ben Ghoez und Y.Mlik: J.Phys.C 16 (1983) 4365
72. G.P.O'Leary und R.G.Wheeler: Phys.Rev. B1 (1970) 4409
73. J.C.Slonczewski und H.Thomas: Phys.Rev. B1 (1970) 3599
74. B.Lüthi und W.Rehwald: Topics in Current Physics, K.A.Müller und H.Thomas (Hrsg.), Vol. 23, Springer Verlag, Berlin 1981
75. R.Sh.Zhdanov, F.L.Ankhadeev, A.B.Liberman, N.I.Silkin, M.A.Teplov, Sh.I.Yagudin und M.Sh.Yagfarov: Sov.Phys. Solid State 25(3) (1983) 535
76. G.A.Alers: Physical Acoustics, W.P.Mason und R.N.Thurstone (Hrsg.), Vol. IIIB. Academic Press. New York 1965
77. B.Lüthi und T.J.Moran: Phys.Rev. B2 (1970) 1211
78. W.Henkel, J.Pelzl, K.-H.Höck und H.Thomas: Z.Phys. B37 (1980) 321
79. J.W.Lynn, H.H.Patterson, G.Shirane und R.G.Wheeler: Solid State Commun. 27 (1978) 859
80. J.Ihringer, G.Wu und R.Hoppe: Z.Krist. 159 (1982) 62
81. J.Ihringer, G.Wu, R.Hoppe und A.P.Hewat: Z.Krist. 162 (1983) 117
82. E.J.Veenendaal, H.B.Brom und W.J.Huiskamp: Physica 121B (1983) 1

Den Herren Prof. Dr. W. Martienssen und Prof. Dr. B. Lüthi danke ich für die Aufnahme in das Physikalische Institut, für die Bereitstellung der Mittel für diese Arbeit sowie für viele klärende Gespräche.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Aßmus und Herrn Prof. Dr. E. Mohler für die vielen anregenden Diskussionen und Hinweise.

Die Rechenprogramme zur Strukturanalyse wurden von Herrn H. Tietze zur Verfügung gestellt, dem ich darüber hinaus für die vielen fruchtbaren Diskussionen danke.

Herrn N. R. Whippay danke ich für die Hilfe beim Aufbau der Kristallzüchtungsapparaturen.

Für das gewissenhafte Ausführen der vielen Werkstattarbeiten danke ich allen Mitgliedern der Werkstätten des Physikalischen Instituts, insbesondere Herrn P. Fischer, Herrn H. Friedlein, Herrn H. Hassenpflug, Herrn B. Junk und Herrn A. Meides.

Bei Frau J. Kurka bedanke ich mich für die Anfertigung der Zeichnungen.

Für die angenehme Atmosphäre im physikalischen Alltag bedanke ich mich bei allen Institutsangehörigen.

Die $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ - und einige der $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ -Einkristalle für die raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. E. Bucher und Herrn Dr. H. J. Guggenheim zur Verfügung gestellt.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 65 "Festkörperspektroskopie" Darmstadt-Frankfurt unterstützt.

Lebenslauf

Am 23. November 1952 wurde ich als drittes Kind der Eheleute Wilhelm und Margot Selgert in Frankfurt am Main geboren.

Nach vier Jahren Grundschule in Frankfurt am Main besuchte ich von Ostern 1963 bis Juli 1968 die Geschwister-Scholl-Realschule in Frankfurt am Main, die ich mit dem Abschlußzeugnis der Realschule verließ. Anschließend setzte ich meine Ausbildung an der Ziehen-Schule in Frankfurt am Main fort, von der ich nach bestandenem Abitur 1971 abging.

Im Wintersemester 1973/74 begann ich nach zweijährigem Wehrdienst das Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Juli 1975 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab.

Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Mohler fertigte ich im Physikalischen Institut eine Diplomarbeit über "Ramanspektroskopische Untersuchungen an $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ - und $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ -Einkristallen" an. Die Diplom-Hauptprüfung bestand ich im Februar 1979.

Seit Sommer 1979 arbeite ich als Doktorand im Kristallabor des Physikalischen Instituts. Von 1979 bis 1980 nahm ich als wissenschaftliche Hilfskraft, danach als wissenschaftlicher Mitarbeiter Lehr- und Verwaltungsaufgaben im Physikalischen Institut wahr.

Ich bin seit 1979 verheiratet und habe ein Kind.

Meine akademischen Lehrer in den Naturwissenschaften waren die
Professoren :

Bass, Bethge, Czerny, Doiwa, Gerhardt, Granzer, Hirst, Jelitto,
Kerner, Klein, Kulze, Lüthi, Martienssen, Mohler, K.H.Müller,
Müser, Roesky, Schaarschmidt, Wolf

Liste der eigenen Veröffentlichungen:

Crystal Growth of Cubic A BHoF -Compounds

P.Selgert, N.R.Whippey und W.Aßmus:

VII. International Conference on Crystal Growth, Stuttgart,
12.-16. September 1983

On the Structural Phase Transition in Rare Earth Elpasolites

P.Selgert, C.Lingner und B.Lüthi:

Z. Phys. B 55 (1984) 219

Temperature Induced Precipitations in the Memory Alloy NiTi

H.Tietze, M.Müllner und P.Selgert:

J. Phys. D 17 (1984) 1391

4.Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Aachen, 20.-22. August 1984

Kristallzüchtung und Strukturanalyse von Yb SrF

P.Selgert, N.R.Whippey und W.Aßmus:

Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung (DGKK), Aachen, 21.-23. März 1984

A Low Cost Puller for Crystal Growth in Fluorinating Atmospheres

P.Selgert, N.R.Whippey und W.Aßmus:

J. Crystal Growth 69 (1985) 198

The Intermediate Phase of the Shape Memory Alloy NiTi

H.Tietze, M.Müllner, P.Selgert und W.Aßmus:

Symposium on Neutron Scattering, Berlin, 6.-8. August 1984

J.Phys. F 15 (1985) 263

